

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Julien LESSEUR

**Imagerie 3D des matériaux et modélisations numériques :
application aux multi-matériaux ferroélectriques**

Sous la codirection de : Dominique BERNARD et Catherine ELISSALDE

Soutenue le 3 Novembre 2015

Membres du jury :

M. GOYEAU, Benoît
M. MARINEL, Sylvain
M. GANNE, Jean-Pierre
M. ESTOURNES, Claude
Mme ELISSALDE, Catherine
M. BERNARD, Dominique
M. MAGLIONE, Mario

Professeur
Professeur
Ingénieur
Directeur de Recherche
Directeur de Recherche
Directeur de Recherche
Directeur de Recherche

EM2C
CRISMAT
THALES group
CIRIMAT
ICMCB
ICMCB
ICMCB

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directrice de thèse
Directeur de thèse
Président

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est le résultat de trois années passées à l’Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB).

Je remercie tout d’abord le directeur de l’ICMCB, Monsieur Mario MAGLIONE, pour m’avoir accueilli au sein de son laboratoire et avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je le remercie également pour sa disponibilité et les expériences réalisées malgré son emploi du temps très chargé.

Je tiens à remercier Monsieur Benoît GOYEAU du laboratoire EM2C et Monsieur Sylvain MARINEL du laboratoire CRISMAT d’avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Merci pour les remarques et les conseils prodigués lors de la soutenance. Mes remerciements s’adressent également aux deux examinateurs de ce jury de thèse. Tout d’abord Monsieur Claude ESTOURNES du laboratoire CIRIMAT, pour son implication dans le projet ARCHIFUN et son savoir-faire dans le mélange des poudres. Merci à Monsieur Jean-Pierre GANNE du groupe THALES pour ses remarques et sa grande curiosité pour la tomographie X.

J’adresse mes sincères remerciements à mes deux directeurs de thèse. La grande confiance que vous m’avez témoignée ainsi que la liberté de travail que vous m’avez accordée m’ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions. Merci à Cathy ELISSALDE qui a toujours été disponible pour me conseiller. Sa grande créativité, sa gentillesse, sa très bonne humeur (contagieuse) et le trafic clandestin de mini-Twix sont en partie responsables de la réussite du projet Archifun. Merci à Dominique BERNARD pour sa disponibilité sans égale, sa grande patience et ses remarques pertinentes. Les nombreuses discussions que nous avons pu avoir sur tous les aspects de la Science, de la musique ou sur la bonne manière de récolter des champignons ont été pour moi d’un enrichissement personnel et professionnel non négligeable.

Au cours d’une thèse, on est amené à réaliser un certain nombre d’expériences. J’adresse tous mes remerciements aux différentes personnes ayant participées de près ou de loin aux nombreuses manips. Pour l’ICMCB, un grand merci à Marion GAYOT pour les longues heures passées à faire des images MEB, aux très longues heures passées à polir des composites, pour m’avoir montré comment fonctionne un four à moufle, pour sa gentillesse et sa bonne humeur ! Merci à U-Chan CHUNG pour toutes les manips de frittage SPS. Merci à Nicolas PENIN pour les manips d’atomisation et à Eric LEBRAUD pour toutes les

mesures DRX. Je remercie également Marjorie ALBINO qui a réalisé des mesures diélectriques, ainsi que Ahmad KHASSAS pour l'élaboration des billes de TiO_2 . Je n'oublie pas Philippe VEBER qui a généreusement prêté son four à cristaux (entre deux Headbang aux Runes), et Thomas HdB pour le montage des mesures piézoélectriques. Pour le CIRIMAT, un grand Merci à Romain EPHERRE et Geoffroy CHEVALLIER pour les manip SPS et leur implication. Merci à Jean-Luc CHARLES, Ivan IORDANOFF, Mohamed JEBABI et Jean-François CAMENEN de l'I2M pour les discussions et le travail autour de la DEM.

Une partie de ce travail s'est déroulé en collaboration avec l'Université de Iasi, en Roumanie. Je remercie chaleureusement Liliana MITOSERIU et Nadejda HORCHIDAN pour les mesures d'accordabilité, ainsi que Leontin PADURARIU pour le travail initial de modélisation.

Une thèse en microtomographie, ça produit de très nombreuses images. Je tiens à remercier particulièrement Ali CHIRAZI pour toutes les acquisitions qu'il a réalisées, ainsi que Nicolas LENOIR de Placamat pour celles de dernière minute... La plupart des campagnes d'acquisitions ont été faites à l'ESRF. Merci à Elodie BOLLER d'ID19 et Julie VILLANOVA d'ID16 pour leur disponibilité à toute heure, de jour comme de nuit, et les précieux conseils. Merci également aux personnes ayant participé aux différentes expériences, et notamment Pierre LHUISSIER et Luc SALVO.

Pour traiter toutes ces images, il faut des supers serveurs de calculs et quelqu'un qui les bichonne... Un très grand merci à Yann DAMON qui a mis en place et géré tout le réseau du groupe Imagerie 3D. Merci aussi pour tous les bons moments partagés autour d'une bière (ou deux).

Je tiens à remercier l'ensemble de mes collègues et amis rencontrés au sein de l'ICMCB. Merci à Guillaume, Guy-Marie, Marianne, Olaia, Thomas G, Pierrick, Rudy, Matthieu, Cécile, Kévin, David, Quentin, Gilles, Lionel, Maureen. Un Merci spécial au groupe Imagerie avec Erwan, Nicolas, Greg, Vincent et Abdou.

Un grand merci à Pïor, Flove, Noit, Jluç et David Gilmour pour toute la musique que nous faisons ensemble et les très bons moments !

Merci à ma famille et mes parents pour tout leur soutien, et à Marine qui m'a montré la voie...

The dawn mist glowing
The water flowing
The endless river
Forever and ever
[Pink Floyd – High Hopes]

Table des matières

Remerciements.....	5
Introduction.....	15
Chapitre 1.....	19
Généralités sur les matériaux ferroélectriques.....	19
1.1. Propriétés des matériaux diélectriques.....	20
1.1.1. Matériaux diélectriques et condensateurs.....	20
1.1.2. Polarisation et permittivité diélectrique.....	21
1.1.3. Les pertes diélectriques.....	22
1.2. La ferroélectricité : principe et origine.....	22
1.2.1. Historique.....	22
1.2.2. Classification cristallines.....	23
1.2.3. La structure perovskite.....	23
1.2.5. La ferroélectricité : vers l'existence d'un cycle d'hystérésis.....	25
1.2.6. Effet du champ électrique sur la permittivité diélectrique.....	26
1.2.7. Accordabilité des matériaux ferroélectriques.....	28
1.2.8. Les substitutions ioniques : du BaTiO_3 au $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$	29
1.2.9. Effet de la taille de grains sur la permittivité.....	30
1.3. Bilan sur le choix des matériaux à synthétiser.....	31
Chapitre 2.....	35
La microtomographie à rayons X.....	35
2.1. Principes généraux de la tomographie en transmission.....	37
2.1.1. La loi de Beer-Lambert.....	37
2.1.2. Dispositifs, acquisitions et reconstructions en microtomographie.....	38
a) Microtomographes de laboratoires et synchrotrons.....	38
b) Procédure d'acquisition en microtomographie.....	40
c) La reconstruction 3D.....	42
d) Le cas de la tomographie locale.....	45
2.2. Artefacts en microtomographie et corrections appliquées.....	48
2.2.1. Le durcissement de faisceau ou <i>beam hardening</i>	48
2.2.2. Les points chauds.....	49

2.2.3.	Les artefacts en anneaux ou <i>ring artefacts</i>	49
2.2.4.	La correction de la déviation de l'intensité sur les bords.....	53
2.3.	Méthodes de préparation d'échantillons céramiques pour la microtomographie haute résolution.....	55
2.3.1.	Lien entre le champ de vue et la taille du pixel.....	55
2.3.2.	Préparation d'échantillons céramiques.....	56
a)	Préparation par broyage.....	56
b)	Préparation par ablation laser.....	56
c)	Préparation par micro-carottier diamant	57
d)	Autres techniques non-expérimentées.....	58
e)	Imprégnation PMMA pour l'imagerie de poudres	59
Chapitre 3.....	61	
Etude et caractérisations de composites BST-MgO.....	61	
3.1.	Techniques expérimentales : procédés de mise en forme et moyens de caractérisations diélectriques	62
3.1.1.	Procédure de mise en forme	62
3.1.1.1.	Synthèse par voie solide du BST.....	62
a)	Précurseurs.....	62
b)	Le chamottage.....	62
c)	Le broyage.....	63
3.1.1.2.	Le frittage : utilisation du Spark Plasma Sintering	63
a)	Principes généraux	63
b)	Conditions expérimentales appliquées	64
3.1.2.	Caractérisations diélectriques et ferroélectriques	65
a)	Mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température	65
b)	Mesure de la permittivité diélectrique en fonction du champ électrique.....	66
c)	Mesures piézoélectriques et pyroélectriques en température.....	66
3.2.	Caractérisations microstructurales des poudres de BST et MgO.....	67
3.2.1.	Caractérisations des poudres de BST	67
a)	Poudre Pi-Kem 60/40	68
b)	Poudres ICMCB 60/40 et 65/35.....	68
3.2.2.	Caractérisations de l'oxyde diélectrique : les granules de MgO	69

a)	Mise en forme et microstructure.....	69
b)	Tri des granules.....	71
c)	Procédure de mélange BST-MgO	72
3.3.	La microstructure initiale : étude avant frittage par SPS du composite BST-MgO.....	73
3.3.1.	Caractérisations par microscopie électronique à balayage	74
3.3.2.	Caractérisations par microtomographie X	75
3.3.2.1.	Composites $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3 + MgO$ (4 % massique).....	75
3.3.2.2.	Composites $B_{65}S_{35}T_{icmcb} + MgO$ (20 % massique triés)	78
	Discussion.....	78
3.4.	La microstructure finale : Etude après frittage par SPS du composite BST-MgO.....	80
3.4.1.	Caractérisation de l'architecture du composite $B_6S_4T_{Pikem50} + MgO$ (4 % massique non triés).....	80
3.4.2.	Caractérisation de l'architecture du composite $B_6S_4T_{icmcb} + 4$ % massique de MgO (triés et non triés)	85
3.4.3.	Caractérisation de l'architecture du composite $B_{65}S_{35}T_{icmcb} + MgO$ (4 % massique triés).....	88
3.4.4.	Caractérisation de l'architecture du composite $B_{65}S_{35}T_{icmcb} + MgO$ (20 % massique triés).....	91
3.4.5.	Caractérisation de l'architecture du composite $B_{65}S_{35}T_{icmcb} + MgO_{1600}$ (4 % massique triés).....	93
a)	Procédures de calcination des poudres de MgO	94
b)	Calcination dans la gamme 900 – 1200 °C.....	94
c)	Calcination à 1600 °C, 1800 °C et 2100 °C	94
d)	Le composite $B_{65}S_{35}T_{icmcb} + MgO_{1600}$ (4 % massique triés) après frittage SPS	97
	Discussion	99
3.5.	Propriétés diélectriques et ferroélectriques des céramiques finales.....	100
3.5.1.	Caractérisations diélectriques	100
3.5.1.1.	BST + 4 % massique de MgO	100
3.6.	Modélisation de la permittivité effective en fonction du champ électrique	113
3.6.1.	Rappels théoriques	113
3.6.1.1.	Théorie phénoménologique de Landau-Ginzburg-Devonshire	113

3.6.1.2.	Approximation de la LGD par la loi de Johnson.....	114
3.6.2.	Modélisation 3D de l'accordabilité : le modèle proposé	117
3.6.2.1.	Définition du problème à l'échelle macroscopique	117
3.6.2.2.	Description microscopique.....	118
3.6.2.4.	Discrétisation des équations	121
3.6.2.5.	Décompositions des effets non-linéaires	124
3.6.2.6.	Mise sous forme adimensionnelle du problème	125
3.6.2.7.	Redéfinition du problème adimensionnel à résoudre.....	126
3.6.3.	Modélisation de la permittivité effective à champ nul.....	127
a)	La problématique du seuillage de l'image pour le volume de calcul	127
b)	Modélisation à champ nul de la permittivité anisotrope d'un composite à matrice hétérogène	129
c)	Modélisation à champ nul de la permittivité anisotrope d'un composite à matrice homogène.....	131
3.6.4.	Modélisation de la permittivité effective à champ non nul : validation de la loi de Johnson.	133
	Discussion.....	143
Chapitre 4.....		145
Caractérisations 3D de microsphères de TiO₂		145
4.1. Techniques expérimentales.....		147
4.1.1.	Poudres de départs.....	147
4.1.2.	Principe de l'atomisation des particules	147
4.1.3.	Frittage de microsphères de TiO ₂ : paramètres expérimentaux.....	149
4.2. Caractérisations microstructurales par imagerie MEB.....		150
4.2.1.	Microsphères calcinées à 1200 °C.....	150
4.2.2.	Microsphères calcinées à 1300 °C.....	151
4.2.3.	Microsphères calcinées à 1400 °C.....	152
4.2.4.	Caractérisation structurale et analyses chimiques	153
4.2.4.1.	Influence du support de calcination.....	153
a)	Calcination sur alumine.....	153
b)	Calcination sur platine	154
4.3. Caractérisations microstructurales par tomographie X.....		155
4.3.1.	Imagerie 3D dans la gamme de résolution 0,2-0,3 µm ² par pixel.....	155

4.3.1.1.	Microtomographie de laboratoire.....	155
4.3.1.2.	Microtomographie synchrotron.....	157
a)	Calcul de sphéricité	160
b)	Diamètre équivalent à une sphère	162
4.3.2.	Imagerie 3D à haute résolution	163
4.3.2.1.	Nanotomographie de laboratoire et préparation des échantillons	163
4.3.2.2.	Résultats expérimentaux	164
a)	Procédure de traitement des images.....	164
b)	TiO ₂ calcinés à 1200 °C.....	167
c)	TiO ₂ calcinés à 1400 °C.....	168
4.3.3.	Suivi de processus de frittage par nano-holotomographie synchrotron <i>in situ</i>	170
4.3.3.1.	Conditions expérimentales.....	170
a)	Principes généraux de l'holotomographie X	170
b)	Préparation des échantillons.....	171
c)	L'expérience de frittage <i>in-situ</i>	173
4.3.3.2.	Résultats	175
4.4.	De nouvelles perspectives : vers des composites BST-TiO₂ obtenus par frittage SPS	184
	Conclusion générale	187
	Bibliographie.....	193

Introduction

Les ferroélectriques sont des matériaux incontournables dans le domaine des céramiques pour l'électronique et les télécommunications. Ils sont au cœur des appareils nomades du quotidien en étant intégrés sous la forme de condensateurs, résonateurs, ou supercondensateurs. La tendance actuelle étant à la miniaturisation des dispositifs et au besoin croissant de fonctionnalités variées, l'intégration de ces composants passifs nécessite la diminution de leur encombrement tout en assurant le maintien de leurs performances. La voie axée sur la diminution de la taille des grains dans les couches diélectriques des condensateurs multi-couches est largement exploitée, mais une autre piste est aussi envisageable : celle des matériaux multifonctionnels. Intuitivement, la démarche propose qu'un même composant assure plusieurs fonctionnalités. Le développement de matériaux adaptables est une filière prometteuse.

Dans le cadre du projet ANR ARCHIFUN¹, cette thèse s'inscrit pleinement dans ce contexte. Elle s'intéresse à la conception de nouveaux multi-matériaux ferroélectriques destinés à équiper des dispositifs accordables en tension, en mettant l'accent sur leur élaboration, leur caractérisation et leur modélisation numérique. Les matériaux ferroélectriques présentent intrinsèquement la propriété d'accordabilité (c.-à-d. la variation de la permittivité diélectrique avec le champ électrique) ce qui en fait naturellement des candidats de choix pour ces applications. Ces dernières nécessitent un contrôle des caractéristiques physiques du matériau (permittivité, température de transition, pertes diélectriques). Cependant, les valeurs élevées de permittivités sont associées à des pertes importantes, facteur limitant du point de vue de l'insertion des composants. L'enjeu consiste donc à trouver un compromis et à développer un matériau ferroélectrique qui présente les propriétés suivantes : faibles pertes diélectriques ($\tan \delta < 1\%$) et accordabilité élevée ($> 10\%$ à 2 kV/mm) de la permittivité en fonction du champ électrique. Ces propriétés sont intimement liées à la structuration du matériau lors des étapes de synthèse et de mise en forme. Leur optimisation implique donc un contrôle rigoureux de la microstructure.

Cette étude s'articule autour de la conception de nouveaux matériaux composites constitués d'une phase ferroélectrique ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$) et d'une phase diélectrique de faible permittivité et faibles pertes (MgO , TiO_2), et dont la structuration à l'échelle micrométrique est contrôlée pour un ajustement des propriétés diélectrique. Généralement, ces composites sont obtenus par voie standard de chimie du solide et par frittage conventionnel. Conserver l'intégrité de chacune des phases est incompatible avec les températures élevées requises pour une densification correcte du matériau, et leurs propriétés diélectriques sont altérées par une interdiffusion entre les phases ferroélectriques

¹ ANR ARCHIFUN : Agence National de la Recherche – linking ARCHitecture, Interfaces and FUNctionalities in ferroelectric multimaterials.

et non ferroélectriques. La conséquence directe, du point de vue des propriétés, est une modification de la température de Curie du matériau ferroélectrique et donc une variation de la permittivité et de l'accordabilité à température ambiante. Le contrôle de l'architecture, de la microstructure et des interfaces doit être optimisé pour que les propriétés de ces composites soient en adéquation avec le cahier des charges.

Une approche originale a été spécifiquement développée pour tenter de déterminer les paramètres reliant la microstructure aux propriétés physiques pour chacune des étapes de la boucle d'optimisation *élaboration – caractérisation – modélisation*. La stratégie adoptée s'appuie sur :

i) l'emploi de la technique de frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) pour la mise en forme des céramiques. Les conditions spécifiques du SPS permettent une gestion précise de la microstructure et des interfaces entre les différents constituants grâce aux rampes thermiques très rapides et aux temps de frittage courts, et la pression appliquée ajoute un degré de liberté supplémentaire dans la structuration finale des composites ;

ii) l'utilisation des techniques de caractérisation conventionnelles des propriétés diélectriques pour mesurer les effets induits par les différents agencements des phases ;

iii) l'apport de l'imagerie 3D par tomographie X comme moyen de description de la microstructure des composites à l'échelle micrométrique avant et après frittage. Combinée au traitement et à l'analyse des images 3D obtenues, elle permet d'extraire les éléments pertinents aiguillant l'optimisation des propriétés finales : homogénéité du composite, géométrie des phases ;

iv) le développement d'un modèle numérique 3D décrivant le comportement de la permittivité en fonction du champ électrique appliqué. Les données d'entrées issues de la tomographie X permettent d'effectuer la simulation sur la géométrie réelle et non sur des géométries simplifiées. La validation du modèle par la comparaison des résultats numériques et des mesures expérimentales permet de visualiser les paramètres responsables de la modification de la propriété effective.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est une introduction aux propriétés générales des matériaux ferroélectriques, et définit les propriétés des matériaux à synthétiser. Le second chapitre est entièrement consacré à la microtomographie X comme technique de caractérisation de la microstructure. L'élaboration, la caractérisation et la modélisation des matériaux composites à base de titanate de baryum strontium (BST) et d'oxyde de magnésium (MgO) sont présentés dans le troisième chapitre. L'accent est mis sur les propriétés novatrices obtenues après frittage SPS par ajustement de la géométrie des granules de MgO, utilisés comme des inclusions dispersées dans la matrice ferroélectrique.

Le quatrième chapitre s'intéresse principalement à un second type d'oxyde diélectrique : le dioxyde de titane (TiO_2). Les granules de TiO_2 sont architecturés sous la forme de microsphères pour lesquelles une complète description de la microstructure

est proposée. Elle se porte plus spécifiquement sur le suivi par imagerie 3D de l'évolution de la porosité interne en fonction de la température. Ces objets peuvent également jouer le rôle d'inclusions dans la matrice ferroélectrique. Les effets d'interphases générés lors du frittage permettent une modulation des propriétés diélectriques.

Chapitre 1

Généralités sur les matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques sont incontournables dans le domaine des composants passifs pour les dispositifs électroniques. Les fortes permittivités qui les caractérisent ont depuis longtemps fait de ces matériaux des candidats de choix pour l'élaboration de condensateurs céramiques, ou plus récemment pour l'élaboration de mémoires non-volatiles. Ce chapitre s'attache à rappeler quelques principes fondamentaux nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques régissant les propriétés spécifiques des matériaux ferroélectriques. La première partie aborde de façon succincte la physique des diélectriques. Des éléments plus précis peuvent être trouvés dans des ouvrages de référence [1,2]. La seconde partie présente plus spécifiquement les matériaux ferroélectriques BaTiO_3 et dérivés. Les propriétés non-linéaires des matériaux ferroélectriques seront abordées. L'influence de la structure cristalline, de la température, du champ électrique, de la composition chimique, et de la taille des grains de la céramique sur les propriétés seront évoqués. La dernière partie dresse le profil, compte tenu des caractéristiques mises en évidence dans les parties précédentes, des matériaux qui doivent être synthétisés pour répondre au cahier des charges.

1.1. Propriétés des matériaux diélectriques

1.1.1. Matériaux diélectriques et condensateurs

Un matériau diélectrique possède des charges électriques localisées, qui ne se déplacent que faiblement par rapport à leur position d'équilibre : on parle d'isolant électrique. Les matériaux diélectriques sont fréquemment utilisés dans l'élaboration de condensateurs. Divers types de condensateurs existent [3], mais leurs principes de fonctionnement restent basés sur le modèle du condensateur plan (Fig. 1.1). Il est constitué de deux armatures conductrices parallèles de même géométrie et de surface identique. Ces deux armatures sont séparées par un milieu diélectrique. En appliquant une tension entre les deux électrodes, un champ électrique est généré à l'intérieur du condensateur, qui va stocker l'énergie produite. La nature du diélectrique est variable selon les propriétés souhaitées : il peut s'agir d'air, de mica, de plastique, de verre, de téflon, de matériaux ferroélectriques.

Un condensateur a donc pour fonction d'emmagasiner des charges électriques, de façon proportionnelle à la tension appliquée entre les deux armatures conductrices. Le rapport entre la charge électrique Q (en Coulombs) et la tension appliquée U (en Volt) définit la capacité. La capacité C d'un condensateur plan s'exprime de la façon suivante (1.1) :

$$C = \epsilon \frac{S}{d} \quad (1.1)$$

où S et d sont respectivement la surface de l'armature et la distance séparant les deux armatures, et ϵ la permittivité du matériau.

La permittivité est caractéristique d'un matériau diélectrique. L'équation (1.1) montre que la charge stockée dépend de :

- i) la nature du diélectrique. Plus la permittivité diélectrique sera élevée, plus le condensateur accumulera des charges.
- ii) la géométrie du condensateur, soit le rapport entre la surface des armatures et l'épaisseur du diélectrique.

Le développement de nouveaux condensateurs implique donc de jouer sur ces deux aspects. Dans un contexte de forte intégration des composants, l'objectif est d'augmenter la capacité volumique, soit en augmentant la permittivité du matériau, soit en réduisant l'épaisseur de la couche diélectrique [4,5].

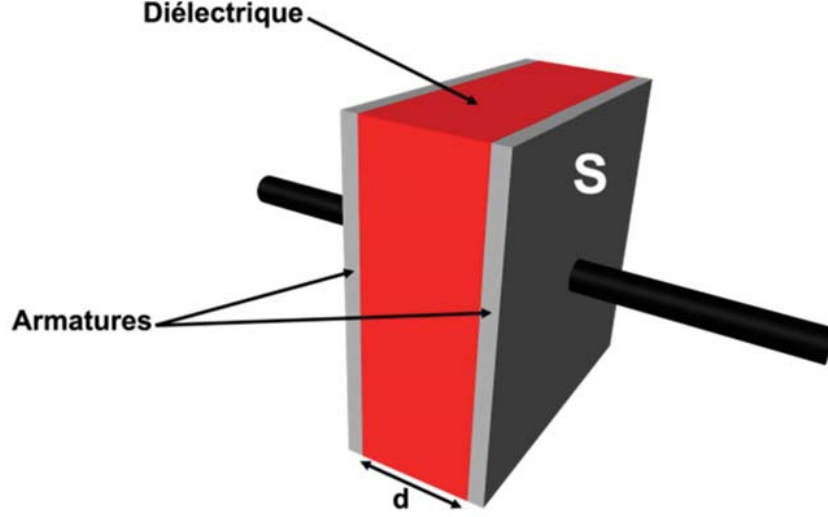


FIGURE 1.1 - Schéma d'un condensateur plan.

Les armatures (en gris) possèdent une même surface S et sont séparées par une distance d . Le matériau diélectrique est représenté en rouge.

1.1.2. Polarisation et permittivité diélectrique

Ce qui caractérise un diélectrique, c'est la quasi-absence de charges libres inhibant toute possibilité de circulation d'un courant électrique significatif. Cependant, une polarisation peut être induite lorsqu'un champ électrique est appliqué. Elle se caractérise alors par l'apparition d'un moment dipolaire. Différents mécanismes de déplacements et d'orientations des charges contribuent à la polarisabilité. La polarisation macroscopique \vec{P} dans un diélectrique linéaire isotrope et homogène soumis à l'action d'un champ macroscopique \vec{E} est donnée par l'équation (1.2) :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (1.2)$$

où χ est un scalaire adimensionnel indépendant de \vec{E} (un tenseur dans le cas d'un matériau anisotrope) décrivant la susceptibilité électrique si le champ \vec{E} est appliqué de manière permanente, et ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 \approx 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$).

Lorsque la relation $\vec{P}(\vec{E})$ est linéaire, il est possible de relier par une équation linéaire l'induction \vec{D} à la polarisation \vec{P} et au champ électrique \vec{E} pour obtenir la permittivité relative ϵ_r :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (1.3)$$

On obtient :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} \quad \text{avec } \epsilon_r = 1 + \chi \quad (1.4)$$

La permittivité diélectrique ϵ (1.1) est alors définie comme le produit de la permittivité du vide ϵ_0 et de la permittivité relative ϵ_r .

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (1.5)$$

1.1.3. Les pertes diélectriques

L'efficacité d'un condensateur est également caractérisée par un coefficient de pertes diélectriques. Pour une fréquence ω donnée, il va traduire l'absorption d'énergie par le matériau. En appliquant un champ électrique sinusoïdal $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$, le temps d'établissement de la polarisation induite crée un retard ou un déphasage δ (dépendant de ω). La permittivité diélectrique est alors définie comme une grandeur complexe avec une partie réelle et une partie imaginaire :

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \epsilon_r(\omega) E(\omega) \\ \text{Avec } \epsilon_r(\omega) &= \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Le coefficient des pertes diélectriques $\tan \delta$ qui traduit l'imperfection du condensateur (écart par rapport à un isolant parfait) est le rapport des parties imaginaires et réelles de la permittivité :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (1.7)$$

Si les pertes diélectriques sont trop élevées, la dissipation de l'énergie résultante peut altérer les performances de tout le système électronique. Idéalement, les composants passifs doivent présenter des pertes diélectriques aussi faibles que possible, tout en conservant des permittivités élevées.

1.2. La ferroélectricité : principe et origine.

1.2.1. Historique

Les origines de la découverte de la ferroélectricité remontent au début du XX^{ème} siècle. Le sel de Rochelle, premier cristal ferroélectrique, était d'abord utilisé sur le plan médical comme purgatif léger dès le milieu du XVII^{ème} siècle. Il fut utilisé plus tard dans de nombreux appareils où ses propriétés piézoélectriques étaient mises en avant (têtes de lectures des phonographes, microphones à cristaux). La découverte de ses propriétés ferroélectriques dans les années 1920 a conduit les scientifiques à rechercher d'autres cristaux possédant les mêmes propriétés de symétrie, mais pour des structures cristallines plus simples. Il fallut attendre les années quarante et la découverte de la ferroélectricité

dans le BaTiO_3 . Ce matériau a été largement étudié et constitue un matériau de base pour de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique.

1.2.2. Classification cristallines

Trente-deux classes décrivent les différents arrangements des structures cristallines en fonction de leurs groupes de symétries. Selon la symétrie des matériaux, des propriétés spécifiques sont obtenues. Les propriétés pyroélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques ne sont alors observées que pour un certain type de symétrie (Fig. 1.2). Il apparaît que tous les matériaux ferroélectriques sont aussi piézoélectriques et pyroélectriques.

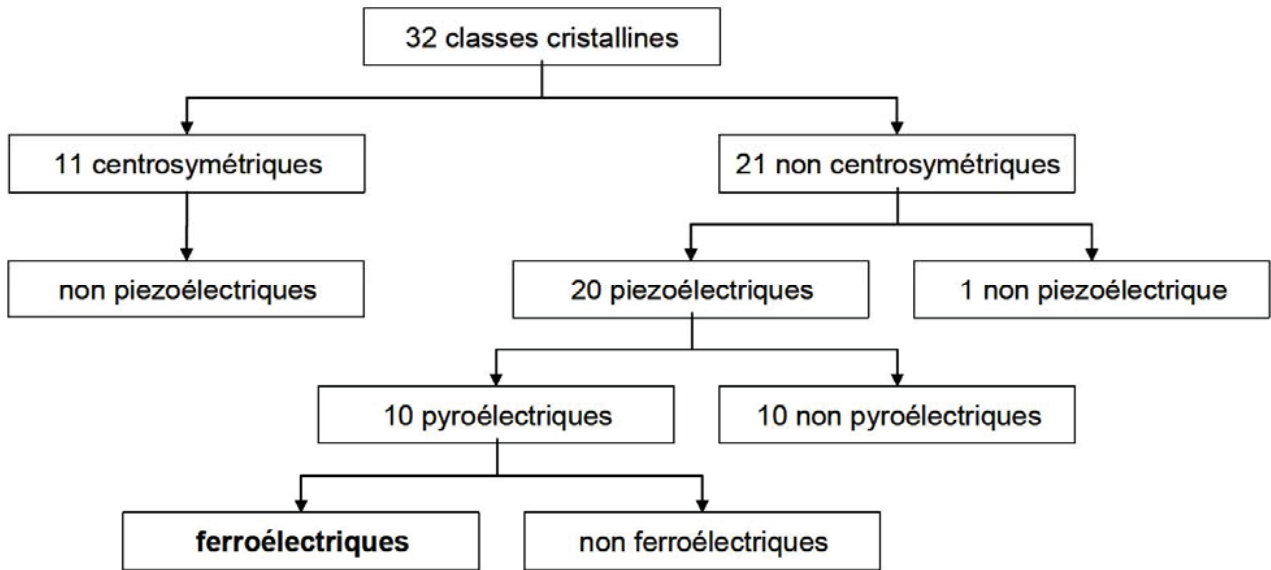


FIGURE 1.2 – Diagramme des classes cristallines et propriétés des matériaux [6].

1.2.3. La structure perovskite

A l'origine, la structure perovskite désignait le titanate de calcium CaTiO_3 , puis fut étendue à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 . Elle fut découverte par le minéralogiste allemand Gustave Rose (1798-1873) qui la dédia au comte et minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski (1792-1856). La perovskite se caractérise, dans sa phase non polaire, par une maille élémentaire cubique pour laquelle les cations A^{m+} sont situés aux sommets du cube. Les anions O^{2-} sont au centre des faces du cube et forment un octaèdre régulier, et les cations B^{n+} occupent le centre de l'octaèdre. Cette structure peut être décrite comme un réseau d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets. L'exemple le plus décrit et le plus utilisé dans le domaine de la ferroélectricité est le Titane de Baryum de formule BaTiO_3 (BT) (Fig. 1.3a)[7–10]. Les atomes de baryum occupent le site A, tandis que le titane est au centre de la maille unitaire en site B. La structure perovskite correspondant à la phase haute température ($T > 130^\circ\text{C}$) est centrosymétrique, c'est-à-dire qu'elle possède un centre de symétrie interdisant toute polarisation spontanée. Le cristal est alors dans un état

qualifié de paraélectrique (cf. 1.2.4). Une diminution de température entraîne l'apparition d'une phase de plus basse symétrie résultant d'une déformation de la maille (déplacement du titane hors du centre de gravité de l'octaèdre). La maille devient quadratique, une polarisation apparaît même en l'absence d'un champ électrique. Le matériau est dans l'état ferroélectrique.

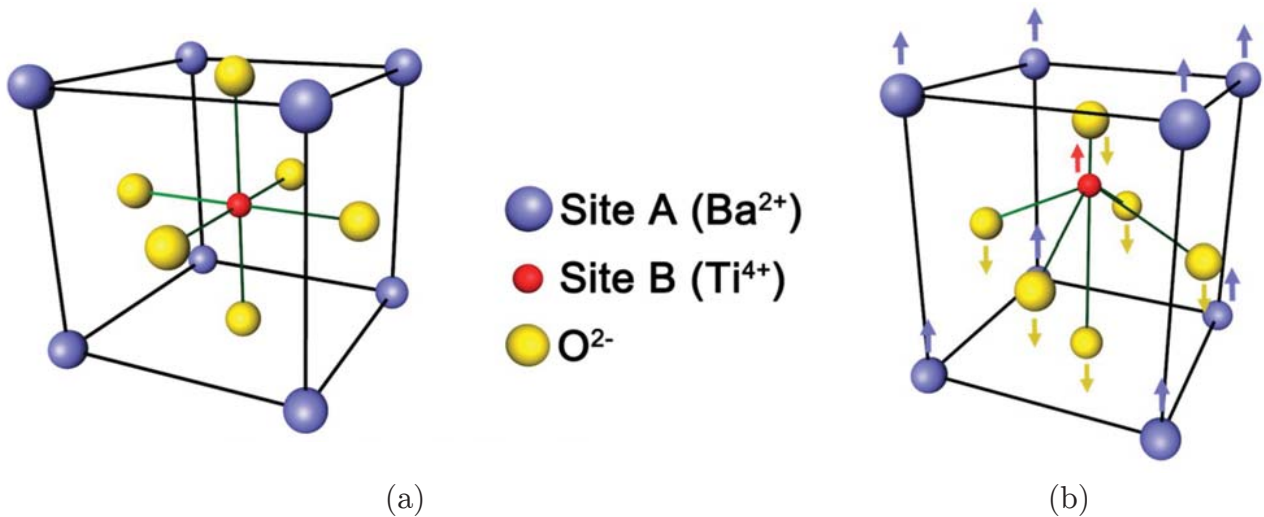


FIGURE 1.3 - Représentation d'une maille élémentaire de BaTiO_3 .

a) Structure perovskite à l'état paraélectrique (phase non polaire). La maille est cubique. b) Transition de phase dans la structure perovskite (phase polaire). Le déplacement des ions Ti^{4+} et O^{2-} génère l'apparition de la polarisation spontanée. La maille devient quadratique et marque la transition ferroélectrique.

1.2.4. Transitions de phases et évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température

En fonction de la température, BaTiO_3 est caractérisé par trois maximums de permittivité (Fig. 1.4) [11–17]. Un premier maximum de permittivité a lieu à la température de Curie T_c (130 °C), température qui sépare l'état ferroélectrique de l'état paraélectrique. Cette transition s'accompagne d'un changement de structure cristalline (cubique – quadratique). Deux autres transitions de phases se situent à 0 °C (quadratique – orthorhombique) et -90 °C (orthorhombique – rhomboédrique) et sont associées à des maximums de permittivité. Pour chacune des transitions de phases, une modification de la polarisation spontanée est générée. Au-dessous de 130 °C, le matériau conserve ses propriétés ferroélectriques.

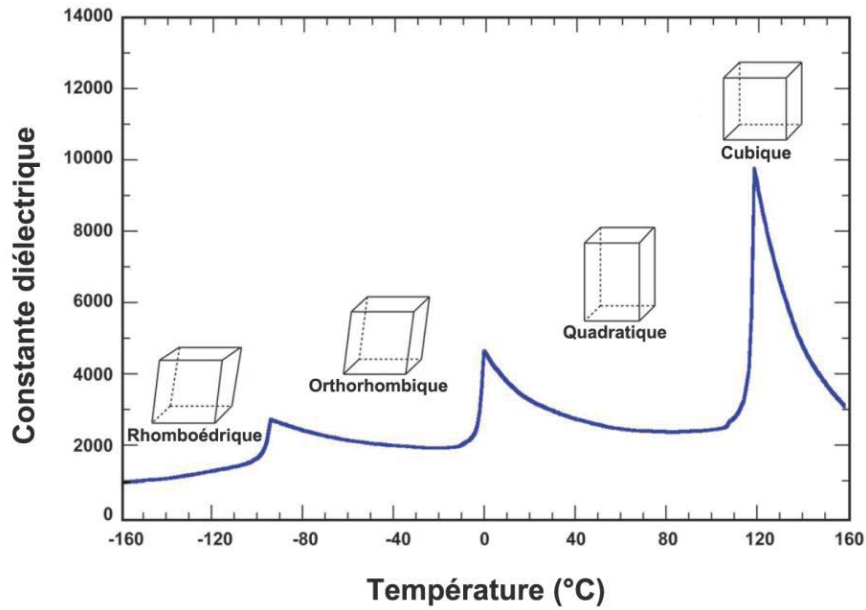


FIGURE 1.4 – Evolution de la permittivité de BaTiO_3 en fonction de la température [16].

1.2.5. La ferroélectricité : vers l'existence d'un cycle d'hystérésis

D'un point de vue structural, lors d'une transition la maille subit ainsi une elongation selon un axe particulier et se contracte suivant les deux autres. Cette distorsion peut donc se produire selon trois axes cristallographiques, appelés axes polaires. Plusieurs axes polaires sont possibles ce qui se traduit par une structure en domaines. Ainsi, un matériau ferroélectrique est constitué à l'échelle microscopique de différentes régions qui possèdent des dipôles orientés de façon unidirectionnelle [18]. Ces différentes régions constituent des domaines possédant leur propre polarisation spontanée (homogène et uniforme), et sont séparées par une paroi appelée mur de domaines. La direction de la polarisation varie d'un domaine à l'autre et peut être modifiée par l'application d'un champ électrique. La ferroélectricité est mise en évidence par la présence d'un cycle d'hystérésis $P = f(E)$, à partir duquel plusieurs paramètres peuvent être déduits : la valeur de la polarisation spontanée (P_s) à champ E élevé, la polarisation rémanente (P_r) correspondant à la valeur de la polarisation du matériau à champ nul, et le champ coercitif (E_c) qu'il faut appliquer pour pouvoir annuler la polarisation rémanente [19]. En appliquant le champ électrique, les vecteurs de polarisation présents dans chaque domaine vont s'orienter préférentiellement par rapport au champ, et la polarisation résultante du matériau correspond à la somme géométrique des vecteurs de polarisation des différents domaines. Il est alors possible de renverser l'orientation des domaines au sein du matériau comme illustré sur la figure 1.5. Un matériau ferroélectrique est alors défini comme un diélectrique possédant une polarisation spontanée pouvant être réorientée ou renversée par l'application d'un champ électrique.

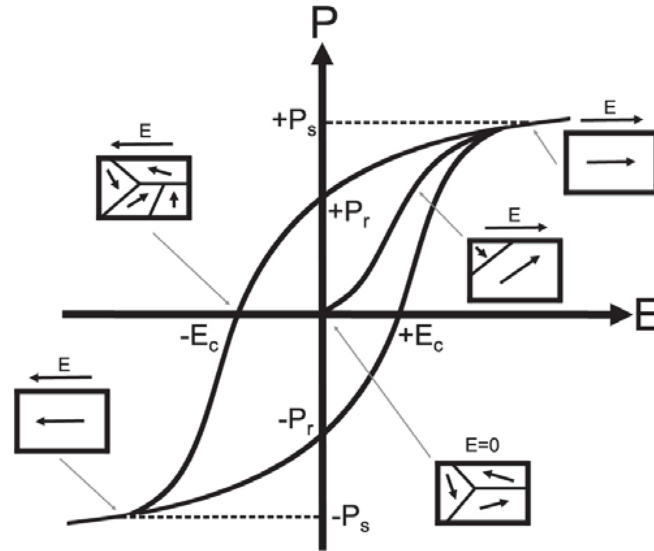


FIGURE 1.5 - Représentation schématisée de l'évolution de la polarisation en fonction du champ électrique pour un matériau à l'état ferroélectrique. D'après [20].

1.2.6. Effet du champ électrique sur la permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique dépend de la température, mais peut également être modifiée par l'application d'un champ électrique. Du fait de leur grande polarisabilité, les matériaux ferroélectriques présentent des valeurs de permittivité très élevées.

Le modèle le plus utilisé pour décrire la réponse diélectrique des matériaux ferroélectriques s'appuie sur la théorie phénoménologique de Landau, qui traite de la transition ferroélectrique / paraélectrique d'un point de vue thermodynamique [21]. Dans ce cadre, la dépendance en champ de la permittivité (accordabilité) acquiert une forme particulière qui sera abordée dans la partie 1.2.7. Toutefois, les aspects fondamentaux utilisés dans le cadre du développement du modèle 3D de l'accordabilité seront exposés dans le chapitre 3, partie 3.6.1.

Pour comprendre le comportement sous l'action d'un champ électrique en phases paraélectrique et ferroélectrique d'un cristal de BaTiO_3 , un modèle 1D simplifié est proposé dans [21] (Fig. 1.6). Les interactions élastiques entre les ions titane et oxygène sont représentées par des ressorts de raideur k . Les interactions électrostatiques entre les ions donnent lieu à un potentiel dont la forme change en fonction de la phase considérée. Dans la phase paraélectrique, l'ion titane va osciller autour de sa position d'équilibre ($x = 0$) dans un potentiel parabolique kx^2 traduisant uniquement les interactions élastiques (Fig. 1.6a). L'application d'un champ électrique dans la direction x a pour conséquence de déformer le potentiel parabolique aboutissant à un décentrage de l'ion titane (Fig. 1.6d). Ce décentrage se traduit par une non-linéarité (accordabilité) de la permittivité diélectrique d'autant plus importante que la température est proche de la température de transition (Fig 1.6b et e). Ceci s'explique par des effets anharmoniques de plus en plus significatifs à mesure qu'on

s'approche de la transition. Dans la phase ferroélectrique, les minimums de potentiels locaux deviennent moins anharmoniques et la non-linéarité décroît (Fig. 1.6 c et f).

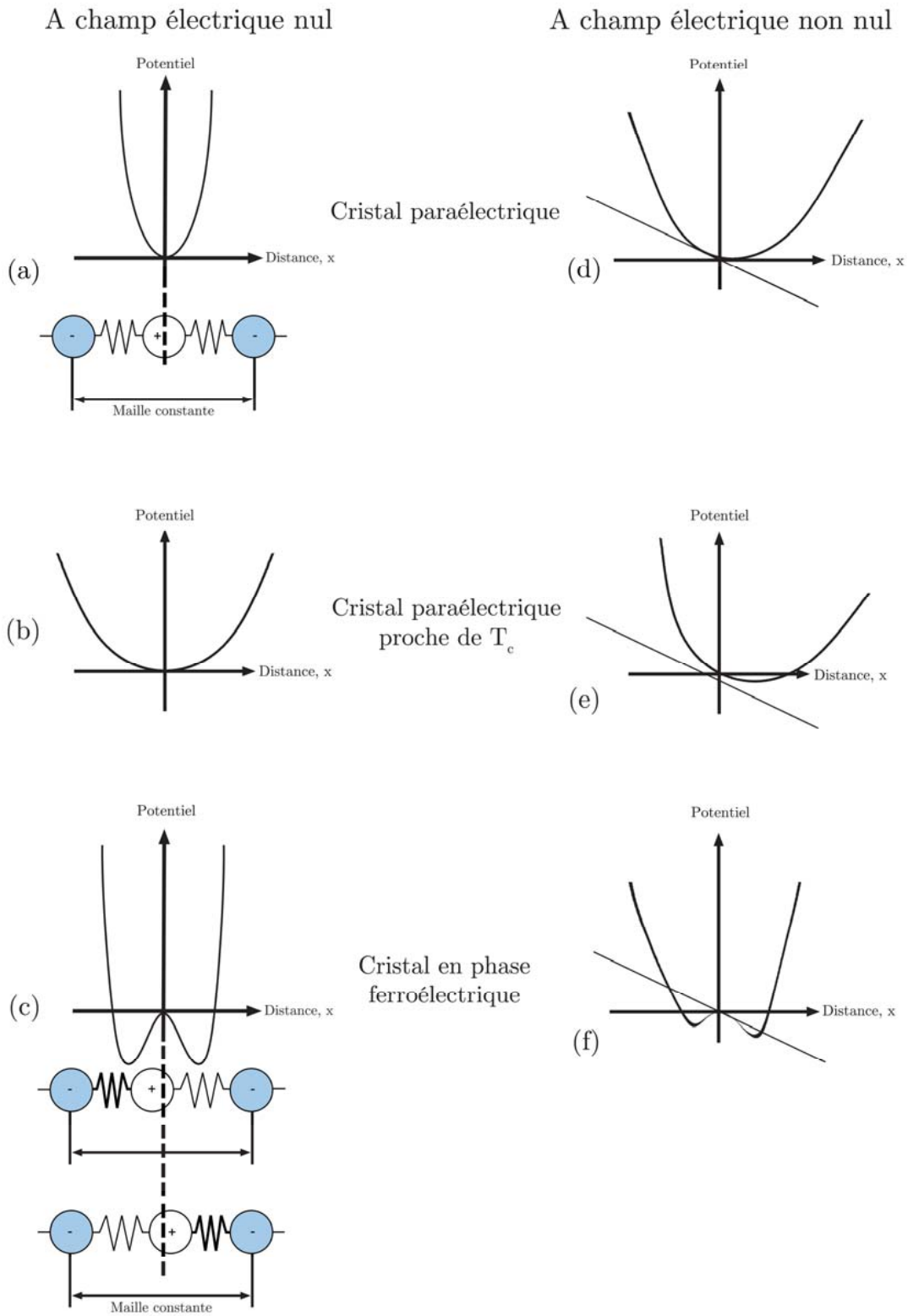


FIGURE 1.6 – Représentation de l'évolution du potentiel dans une cellule unitaire 1D de structure perovskite $BaTiO_3$ en phase paraélectrique et ferroélectrique. D'après [21].

1.2.7. Accordabilité des matériaux ferroélectriques

L'accordabilité est définie pour un matériau non-linéaire comme la variation de la permittivité avec le champ électrique. Autrement dit, la permittivité peut être modifiée de façon réversible avec le champ. Cette propriété est très intéressante pour les dispositifs électroniques puisqu'en faisant varier la permittivité, la capacité du composant va pouvoir être ajustée. Il est aussi envisageable de remplacer plusieurs condensateurs à capacités fixes par un seul condensateur accordable, d'où une possible réduction de la taille des dispositifs.

Dans l'état ferroélectrique, l'évolution de la permittivité en fonction du champ présente deux maximums de permittivité lorsque la valeur du champ électrique atteint la valeur du champ coercitif. On parle de *cycle papillon* (Fig. 1.7a) [22–24]. Dans la phase ferroélectrique, l'accordabilité est définie par :

$$n_{acc} = \frac{\epsilon'_{Max}(E_c)}{\epsilon'(E)} \quad (1.8)$$

On donne plus généralement l'accordabilité sous forme relative en pourcentage :

$$n(\%) = \frac{\epsilon'_{Max}(E_c) - \epsilon'(E)}{\epsilon'_{Max}(E)} \times 100 \quad (1.9)$$

où $\epsilon'_{Max}(E_c)$ représente la valeur maximale de permittivité atteinte au champ coercitif E_c et $\epsilon'(E)$ la valeur de permittivité atteinte pour un champ appliqué E . Dans le cadre de cette thèse, l'accordabilité en phase ferroélectrique ne sera pas abordée.

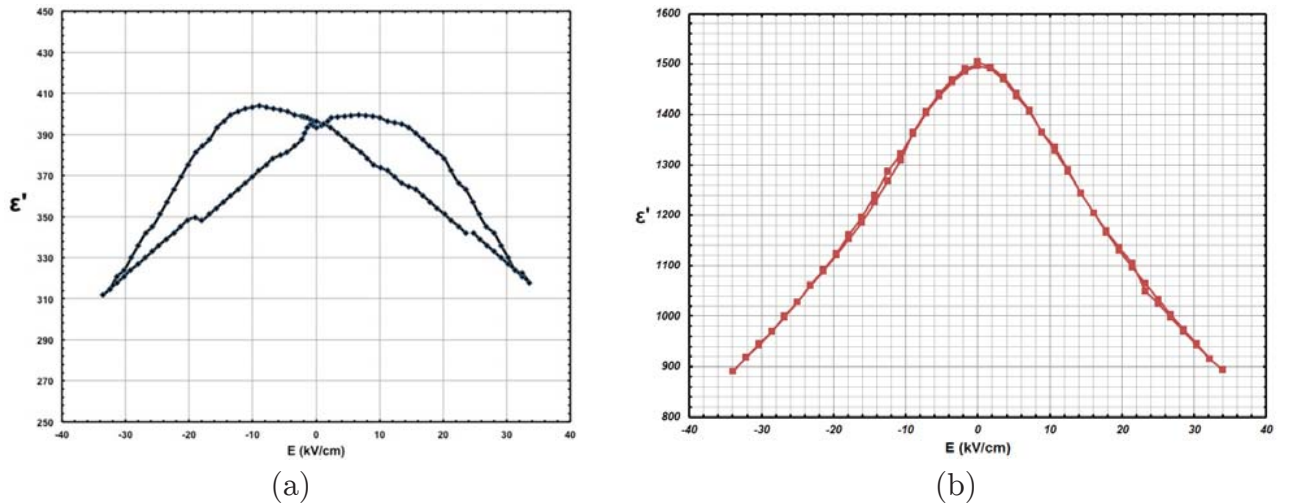


FIGURE 1.7 – Evolution de la permittivité effective en fonction du champ électrique à une fréquence de 10 kHz pour un matériau composite BST-MgO.

- a) Courbe obtenue en phase ferroélectrique. Deux pics de permittivités asymétriques sont visibles, symbolisant le *cycle papillon* caractéristique. b) Courbe obtenue en phase paraélectrique. Un seul pic de permittivité est présent.

Dans la phase paraélectrique, le moment dipolaire n'étant pas établi le double puits de potentiel disparaît (Fig. 1.6a). L'effet papillon est supprimé au profit d'un seul maximum de permittivité proche du champ nul (Fig. 1.7b). Utiliser un matériau accordable en phase paraélectrique permet de s'affranchir de l'effet d'hystérèse, asymétrique, qui tend à sérieusement compliquer l'utilisation de ces matériaux dans les dispositifs agiles. L'accordabilité en phase paraélectrique est quantifiée par [25,26] :

$$n_{acc} = \frac{\epsilon'(0)}{\epsilon'(E)} \quad (1.10)$$

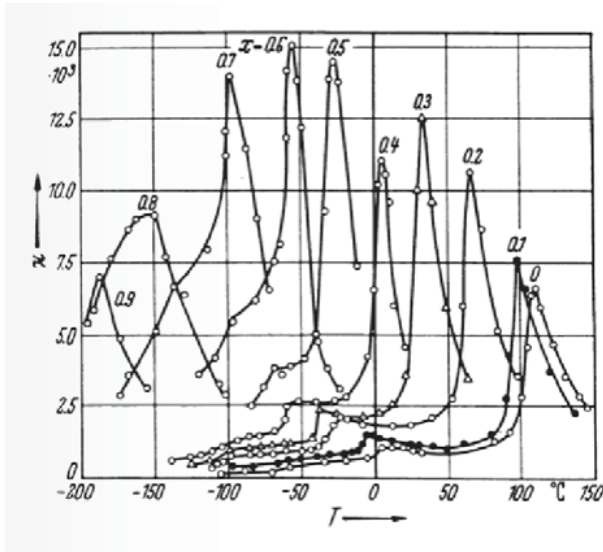
Et sous forme relative en pourcentage :

$$n(\%) = \frac{\epsilon'(0) - \epsilon'(E)}{\epsilon'(0)} \times 100 \quad (1.11)$$

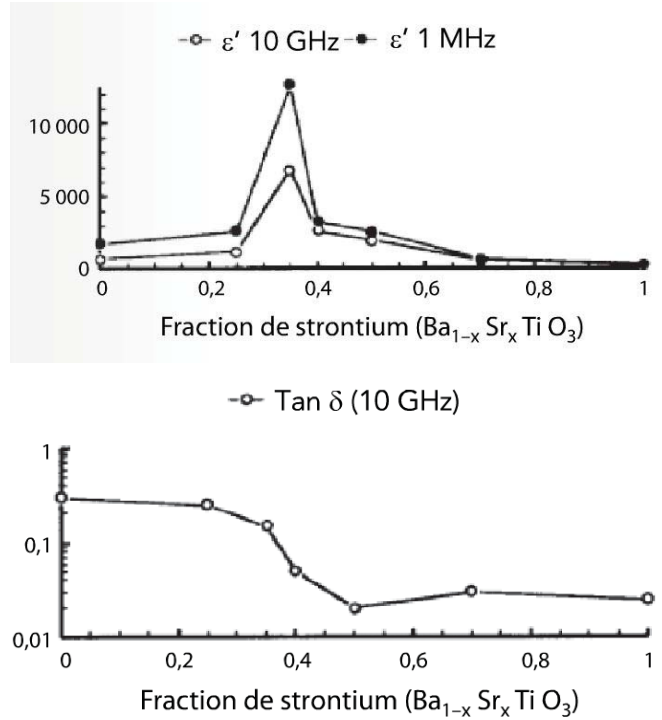
où $\epsilon'(0)$ est la permittivité à champ nul et $\epsilon'(E)$ est la permittivité à champ E .

1.2.8. Les substitutions ioniques : du BaTiO_3 au $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Les dispositifs électroniques du quotidien requièrent de fortes permittivités autour de la température ambiante, ce qui correspond à la température moyenne d'utilisation. Le titanate de baryum possède un maximum de permittivité à la température de Curie, située autour de 130 °C. Fatalement, il n'apparaît pas comme un candidat de choix du point de vue des applications. Cependant, par le biais de substitutions cationiques en sites A et B du motif ABO_3 de la perovskite, la température de transition peut être ramenée à des valeurs proches de l'ambiante (Fig. 1.8a). La substitution la plus couramment employée est celle du baryum par le strontium. La faible taille de rayon du cation Sr^{2+} par rapport à celle du Ba^{2+} (1,32 Å contre 1,49 Å [27]) rend cette substitution plus facile puisqu'elle ne requiert pas d'expansion de la maille. Selon le taux de substitution choisi, la température de Curie peut être ajustée en dessous de l'ambiante, permettant d'éviter les effets d'hystérèses ferroélectriques évoqués précédemment, tout en maintenant de bonnes caractéristiques diélectriques. Le taux de substitution en strontium joue également un rôle du point de vue des valeurs des pertes diélectriques et de permittivités (un maximum apparaît pour la composition $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$) (Fig. 1.8b).



(a)



(b)

 FIGURE 1.8 – Influence du taux de substitution en strontium pour le $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.

a) Evolution de la température de transition selon le taux de strontium [28]. Plus le taux de substitution est important et plus T_c décroît. b) Variation de la permittivité diélectrique et des pertes diélectriques en hyperfréquence à température ambiante selon la fraction en strontium substituée [29]. Deux zones sont clairement distinctes pour les pertes diélectriques : en dessous de 0,5 en Sr les pertes sont plus élevées, au-dessus elles se révèlent plus faibles et stables.

1.2.9. Effet de la taille de grains sur la permittivité

Les propriétés ferroélectriques sont influencées par la température et la fréquence, mais également par la microstructure, en l'occurrence la taille des grains de la céramique. Plusieurs études, reprises de façon synthétique par Yoon et al., [30] ont montré la forte dépendance de la permittivité avec la taille de grains pour $BaTiO_3$. Une taille de grain proche de 800 nm produit les permittivités les plus élevées (Fig. 1.9). Les interprétations sont diverses et différents modèles sont décrits dans la littérature [11,17,31]. Une autre conséquence de l'effet de taille pour les matériaux ferroélectriques est une diminution de la température de Curie (taille critique de grain < 300 nm pour $BaTiO_3$) [32]. Cette granulo-dépendance de la permittivité et de la température de Curie a également été montrée dans le cas de céramiques de BST [33]. Le contrôle de la microstructure est donc un point crucial pour la détermination des propriétés électriques et la reproductibilité. La taille de grains, et donc le choix de la méthode de frittage, devra être adaptée en fonction des valeurs de permittivité requises et de la température de transition souhaitée.

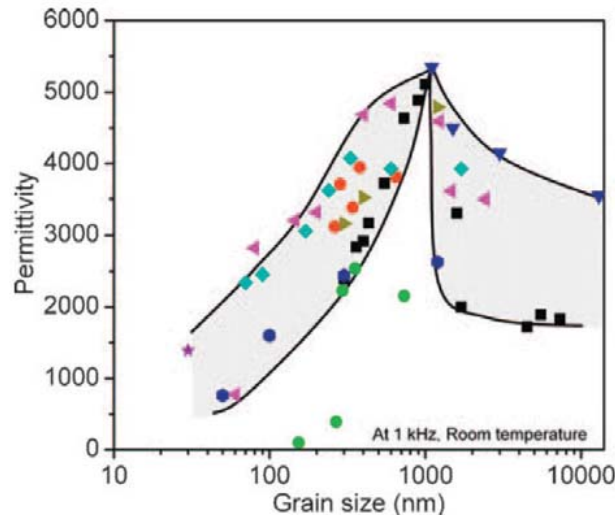


FIGURE 1.9 – Evolution de la permittivité en fonction de la taille de grains pour des céramiques de BT [30].

1.3. Bilan sur le choix des matériaux à synthétiser

Pour pouvoir être intégrés dans un dispositif fonctionnel, les matériaux céramiques élaborés dans le cadre de cette thèse doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- une température de transition légèrement en dessous de l'ambiante pour bénéficier des valeurs élevées de la permittivité à la transition et s'affranchir des problèmes d'hystérèses liés à la phase ferroélectrique.
- des valeurs de permittivité modérées pour des matériaux ferroélectriques (entre 500 et 3000) pour pouvoir adapter l'impédance à une large gamme de circuits et d'applications.
- des pertes diélectriques très faibles ($\tan \delta < 1 \%$) pour limiter les pertes d'insertions liées à la complexité des dispositifs.
- Une accordabilité en tension (supérieure à 10 % pour un champ de 2 kV/mm).

Il a été montré que toutes ces propriétés électriques sont intimement liées à la structure cristalline, à la composition chimique, à la microstructure, mais également aux défauts liés aux processus d'élaboration (porosités, impuretés, défauts chargés) [4]. L'un des enjeux majeurs est de pouvoir proposer des composants multifonctionnels fortement accordables. L'accordabilité est maximale (comme la permittivité), à la température de Curie. Sa variation y est également maximale à cette température, et les pertes diélectriques le sont également. Le choix de la composition impose systématiquement un compromis : avoir un matériau paraélectrique faiblement accordable à température ambiante mais qui présente des pertes diélectriques faibles, ou un matériau fortement accordable mais dont le niveau de pertes est beaucoup trop important. Alors, quels choix envisager ? La première certitude, c'est que le BaTiO_3 est exclu en raison de sa température de transition bien trop

élevée et de ses pertes diélectriques supérieures au 1 % requis. La substitution du baryum par le strontium permet d'ajuster la température de Curie, qui s'accompagne d'une modification des pertes et de la permittivité. Deux compositions seront explorées dans cette étude :

- la composition $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ (ou BST 60/40). La température de Curie obtenue pour cette composition se situe juste en dessous de la température ambiante ($T_c \approx 10^\circ\text{C}$) et offre une accordabilité élevée (supérieur à 50 % sous 2 kV/mm), des pertes réduites ($\tan \delta = 0,00961$) mais une permittivité trop élevée ($\epsilon' \approx 5000$ à T_c)[34].
- La composition $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ (ou BST 65/35) qui présente des caractéristiques proches, avec une température de transition un peu plus élevée ($T_c \approx 15^\circ\text{C}$), et des permittivités également fortes.

La réduction de la permittivité et des pertes diélectriques est nécessaire pour se conformer au cahier des charges dans le domaine des hautes fréquences. En ce sens, de nombreuses études ont montré l'intérêt de la voie composite qui consiste à combiner au composé ferroélectrique un matériau diélectrique linéaire à faible permittivité et faibles pertes (MgO , MgTiO_3). L'oxyde de magnésium (MgO) a été largement utilisé, permettant de réaliser des composites répondants aux caractéristiques requises [26,35–38]. Argawal et al., [38] ont réalisé le frittage par micro-ondes à 1550°C d'une poudre de BST 60/40 avec une poudre nanométrique de MgO dans des proportions de respectivement 60 et 40 %. Les valeurs d'accordabilité obtenues sont bonnes ($\approx 38\%$ à la température ambiante pour champ de 80 kV/cm et une fréquence de 100 kHz), les pertes diélectriques faibles (0,0025), mais les valeurs de permittivités sont très faibles (de l'ordre de 125 à la température ambiante) en raison de l'importance de la fraction volumique de MgO utilisée. De plus, une interdiffusion entre les deux phases entraîne une forte diminution de la température de transition, qui passe de 2°C pour le BST pur à -52°C pour le composite [39]. Sherman et al., [40,41] ont réalisé des études analytiques portant sur la réponse diélectrique de matériaux composites ferroélectriques utilisant un diélectrique sous forme d'inclusions de différentes morphologies : couches, cylindres, ou sphères (Fig. 1.10a). Sous forme de couche, le composé diélectrique réduit considérablement la permittivité, l'accordabilité et les pertes diélectriques. Selon la fraction volumique de diélectrique utilisée, le maximum de permittivité à T_c apparaît également à plus basse température. Notons que ce phénomène d'interdiffusion entre les deux phases peut être contrôlé par l'utilisation du Spark Plasma Sintering (SPS) (Fig. 1.10b et c). Ceci a été montré dans le cas de multi-couches BST- MgO [39]. Sous forme de cylindres, seule la permittivité est affectée, les valeurs d'accordabilité et de pertes étant indépendantes de la fraction volumique du diélectrique dans le cas où le champ électrique est appliqué parallèlement à l'axe des cylindres. Les résultats les plus surprenants ont été obtenus pour les inclusions sphériques distribuées de façon aléatoire dans la matrice ferroélectrique. Il a ainsi été montré que l'augmentation de la fraction

volumique de diélectrique contribue à augmenter l'accordabilité. Le contraste de permittivité important entre les inclusions et la matrice affecte la redistribution du champ électrique. Le champ est distribué de façon inhomogène au sein du volume, avec un effet plus important autour des inclusions, affectant localement l'accordabilité de la matrice. Ces premiers éléments théoriques permettent d'imaginer qu'en modifiant la géométrie des inclusions, il devient possible de contrôler l'accordabilité.

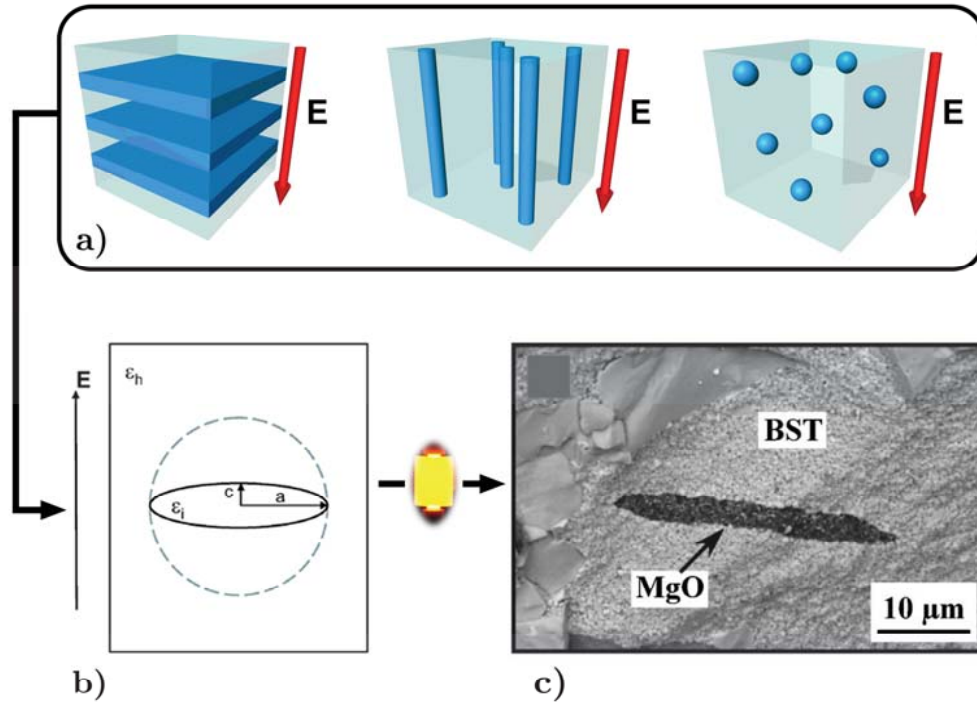


FIGURE 1.10 – Différentes morphologies d'inclusions diélectriques dans une matrice ferroélectrique.

a) Géométries testées analytiquement par Sherman et al., [40,41]. Le champ électrique est appliqué dans la direction de la flèche rouge. b) Géométrie idéale proposée par Sherman et al., [42]. c) Géométrie obtenue par Chung et al., [26] pour un composite BST-MgO.

Ces résultats sont le point de départ de ce travail de thèse. Sherman et al., [42] ont poussé plus loin leurs investigations théoriques sur la morphologie idéale de l'inclusion. Ils concluent qu'une inclusion de type ellipsoïdale permettrait de réduire la permittivité tout en maintenant l'accordabilité lorsque le champ électrique est appliqué perpendiculairement au plus grand axe de l'ellipsoïde (Fig. 1.10b). En utilisant le SPS comme technique de mise en forme, Chung et al., [26] ont réussi à produire des composites BST 60/40 – MgO présentant des inclusions de MgO ellipsoïdales (Fig. 1.10c). Les très bons résultats obtenus sur les propriétés diélectriques (pertes inférieures à 1 %, accordabilité de 40 % avec un champ de 2 kV/mm) ont encouragé le développement de ces matériaux pour des applications mais nécessitent une étude plus approfondie. La morphologie réelle des inclusions, leur distribution au sein de la matrice, l'influence de la composition et de la fraction volumique sont étudiés dans cette thèse en s'appuyant sur l'expertise obtenue dans l'élaboration des premiers composites, et grâce à l'apport de la microtomographie X comme méthode 3D de

caractérisation. Le développement d'une méthode de modélisation 3D de la permittivité effective, comparée aux résultats expérimentaux, permettra de comprendre la redistribution du champ entre les différents constituants, grâce à l'utilisation de puissants outils de visualisation tridimensionnelle et de calculs. L'ensemble de la démarche est illustrée en figure 1.11.

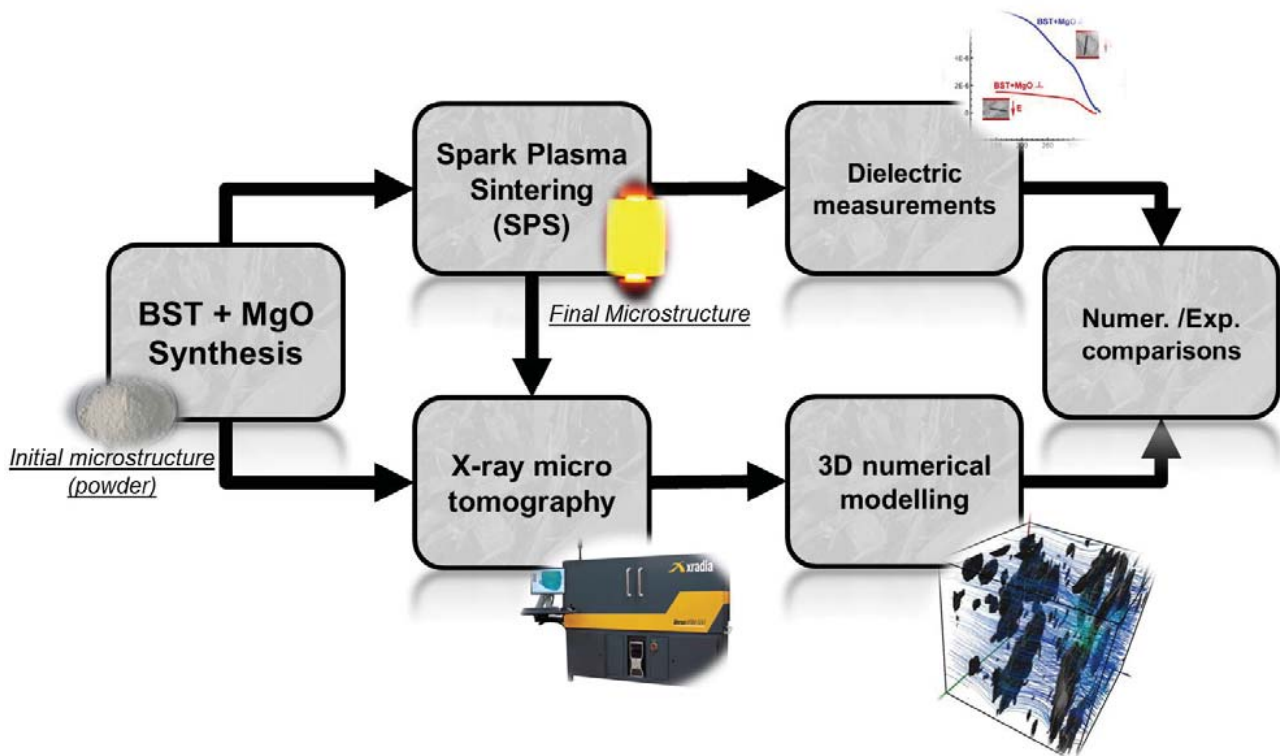


FIGURE 1.11 – Schématisation de la démarche adoptée basée sur le triptyque « élaboration – caractérisation – modélisation ».

Chapitre 2

La microtomographie à rayons X

Dans le cadre de cette thèse, de nouveaux matériaux composites ferroélectriques élaborés par frittage flash sont étudiés par des techniques d'imageries 3D associées à la modélisation numérique. Pour les caractériser aux échelles pertinentes, la microtomographie X s'est révélée comme la technique la plus à même d'étayer les relations entre la microstructure et les propriétés résultantes. Elle s'est largement développée pour l'étude de nombreux types de matériaux grâce aux récentes améliorations des lignes de lumières des synchrotrons de troisième génération, et aux évolutions des microtomographes de laboratoires pouvant dorénavant fournir des résolutions très élevées.

La microtomographie à rayons X est définie comme une méthode d'imagerie 3D non-invasive de caractérisation de la microstructure interne des matériaux. Elle dérive des méthodes de tomographies conventionnelles rencontrées dans le milieu médical ou industriel, à cela près qu'elle axe son champ d'observation dans le domaine micrométrique, notamment via l'utilisation de tubes à rayons X micro-foyers disposant de tailles de foyer inférieures au micromètre pour les modèles de laboratoires. Qualifiée de technique d'imagerie non-destructive en de nombreux domaines d'applications nécessitant la préservation des objets (biologie, archéologie ou paléontologie) [43–49], le besoin croissant d'images à très haute résolution (pouvant aller jusqu'à la dizaine de nanomètres par pixels) nécessite souvent de nuancer cet aspect. En effet, bien que l'aspect non-destructif soit valide pour le protocole d'acquisition des images, contrairement à d'autres techniques d'imagerie 3D comme le FIB-SEM 3D [50], il n'en va pas de même pour la préparation des échantillons, qui, au fur et à mesure que la résolution augmente, doivent être de plus en plus petit. Par exemple, la ligne ID19 de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) dispose d'une caméra FReLoN de 2048×2048 pixels. Les différentes optiques équipant la ligne permettent d'atteindre une taille de pixel de $0,28 \mu\text{m}$. Le champ de vue n'est alors que de $573 \mu\text{m}$. Ceci impose donc de préparer et manipuler des échantillons dont le diamètre sera inférieur au champ de vue pour éviter l'acquisition en tomographie local. La production d'images de haute définition dépend donc en très grande partie de la qualité de la préparation des échantillons, qui tend à se complexifier à mesure que la taille du pixel reconstruit décroît.

Ce chapitre s'emploie à introduire quelques notions clés permettant au lecteur de se familiariser avec les rudiments de la microtomographie X en transmission.

La première partie traite des différentes procédures d'acquisition et de reconstruction des images tomographiques. La loi de Beer-Lambert, qui décrit la transmission du rayonnement X dans la matière est rappelée, avant d'aborder les différents dispositifs de

microtomographie utilisés. Depuis le premier scanner inventé par G. N. Hounsfield en 1972 [51], deux types de sources sont couramment employées : les sources synchrotrons et les sources de laboratoire qui exploitent différents phénomènes physiques. Seront ensuite abordés de façon sommaire des éléments traitant de la reconstruction. Cette dernière utilise le principe de la transformée de Radon inverse qui permet de passer d'un ensemble de projections radiographiques 2D à une géométrie 3D. Une abondante documentation sur les différentes méthodes de reconstructions est disponible dans la littérature, citons par exemple [52–57]. Enfin, le cas particulier de la tomographie locale sera discuté.

La seconde partie de ce chapitre présente différents artefacts propres à la technique. Des méthodes de corrections seront décrites pour tenter de les limiter.

La dernière partie aborde la préparation des échantillons et dresse un panorama, non exhaustif, de différentes méthodes en rappelant les limites.

2.1. Principes généraux de la tomographie en transmission

2.1.1. La loi de Beer-Lambert

La tomographie en transmission est basée sur l'application de la loi de Beer-Lambert (2.1). Elle décrit le phénomène d'atténuation du rayonnement transmis le long du chemin emprunté par le faisceau au travers du matériau. Cette atténuation varie en fonction du coefficient d'atténuation linéaire des constituants du matériau et de leurs épaisseurs (Fig. 2.1).

$$I_1 = I_0 \times \exp \left[- \int_{chemin} \mu(l) dl \right] \quad (2.1)$$

où I_0 et I_1 représentent respectivement l'intensité du faisceau incident et transmis, μ est le coefficient d'atténuation linéaire et l la coordonnée le long du chemin suivi.

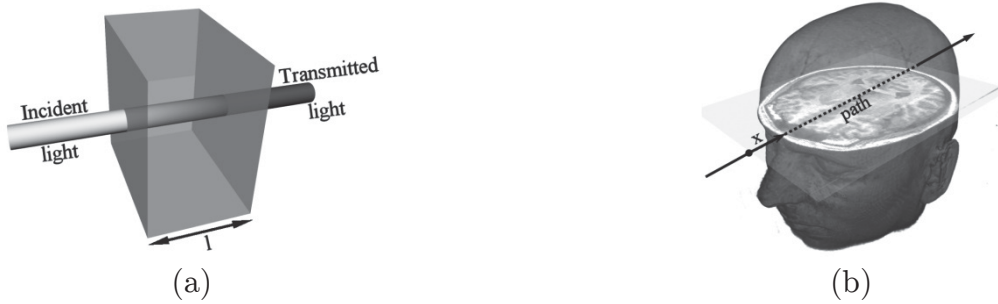


FIGURE 2.1 – Illustration de la loi d'atténuation.

- a) Dans un matériau homogène, l'intensité transmise dépend de l'épaisseur l du matériau. b) Dans un matériau hétérogène, l'intégrale des coefficients le long du chemin emprunté par le faisceau doit être considérée. D'après [58].

La tomographie délivre une cartographie 3D du coefficient d'atténuation linéaire. Il dépend linéairement de la masse volumique ρ de la phase considérée, fortement du numéro atomique Z des éléments traversés, ainsi que de l'énergie E des photons X. La figure 2.2 illustre la forte dépendance existante dans le domaine photo-électrique ($E < 200 \text{ keV}$) entre le coefficient d'atténuation μ ramené à la masse volumique (coefficient massique d'atténuation) en fonction de l'énergie pour le Carbone ($Z = 6$) faiblement atténuant et le Baryum ($Z = 56$) fortement absorbant (l'un des constituants majeur des matériaux étudiés). La relation suivante peut être utilisée pour évaluer, en première estimation, le rôle de chacun de ces paramètres [59] :

$$\frac{\mu}{\rho} = K \times \frac{Z^4}{E^3} \quad (2.2)$$

où K est une constante. Au-delà de $E > 200 \text{ keV}$, l'effet Compton prédomine. Le coefficient μ devient faible et proportionnel à la masse volumique, ne dépendant que faiblement de l'énergie et du numéro atomique. En se référant à la loi de Beer-Lambert, le contraste, c'est-à-dire la différence entre l'intensité incidente et l'intensité transmise, est faible.

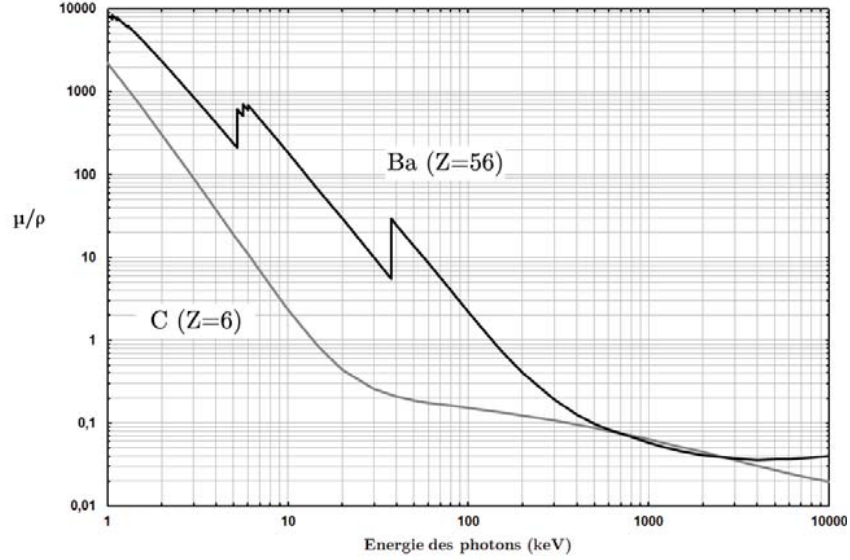


FIGURE 2.2 - Valeur du coefficient d'atténuation massique pour le baryum et le carbone (d'après [60]).

2.1.2. Dispositifs, acquisitions et reconstructions en microtomographie

a) Microtomographes de laboratoires et synchrotrons

Les deux types de dispositifs employés en imagerie par microtomographie X des matériaux sont les microtomographes de laboratoire et les synchrotrons. Si la procédure d'obtention d'images 3D est sensiblement équivalente, ces deux appareils diffèrent néanmoins par l'origine des principes physiques qu'ils utilisent. Dans le cadre de cette thèse, un appareil de laboratoire Zeiss Xradia Versa XRM-500 a été utilisé pour obtenir une première approche de la microstructure de matériaux céramiques. L'essentiel des acquisitions a été réalisée à l'ESRF sur la ligne de microtomographie ID19, et quelques données proviennent du SLS (Swiss Light Source).

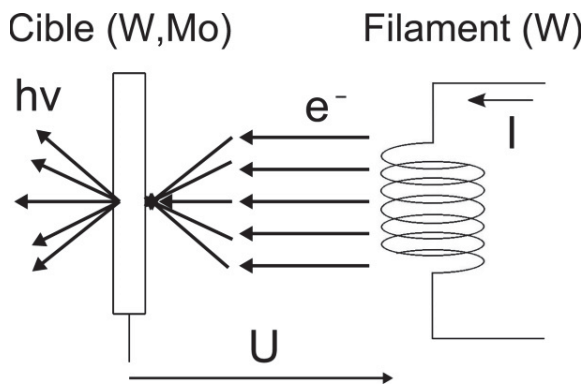
Les microtomographes de laboratoire (Fig. 2.3a, c et e) sont d'un encombrement réduit et utilisent l'interaction électrons-matière pour émettre des photons X. Un filament de tungstène est chauffé pour émettre un flux d'électrons qui sont ensuite accélérés dans le vide par un champ électrique et focalisés sur une cible de tungstène ou de molybdène. L'interaction entre les électrons et la cible est à l'origine de l'émission des photons X. Le faisceau généré est polychromatique à géométrie conique.



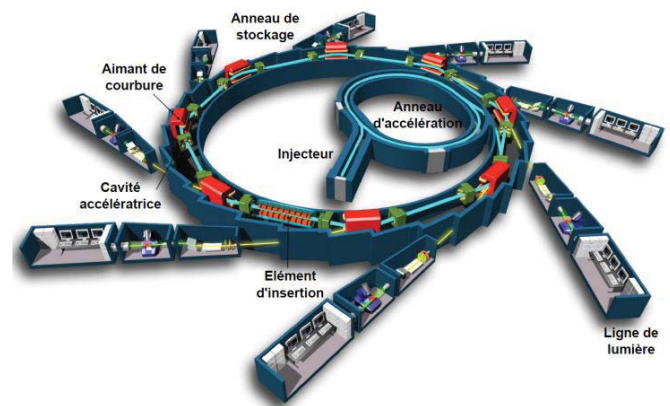
(a)



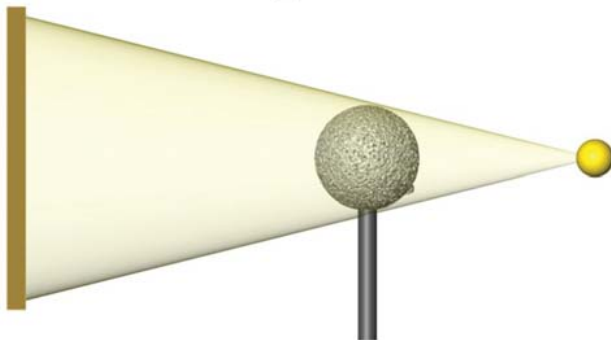
(b)



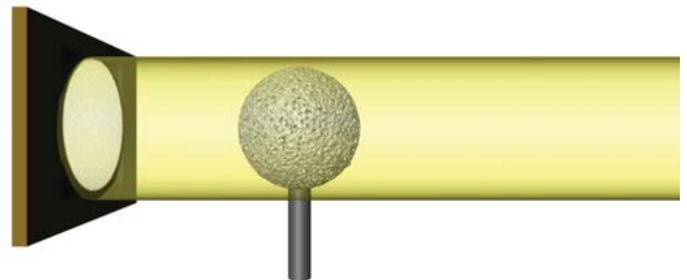
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURE 2.3 – Dispositifs couramment utilisés en microtomographie X.

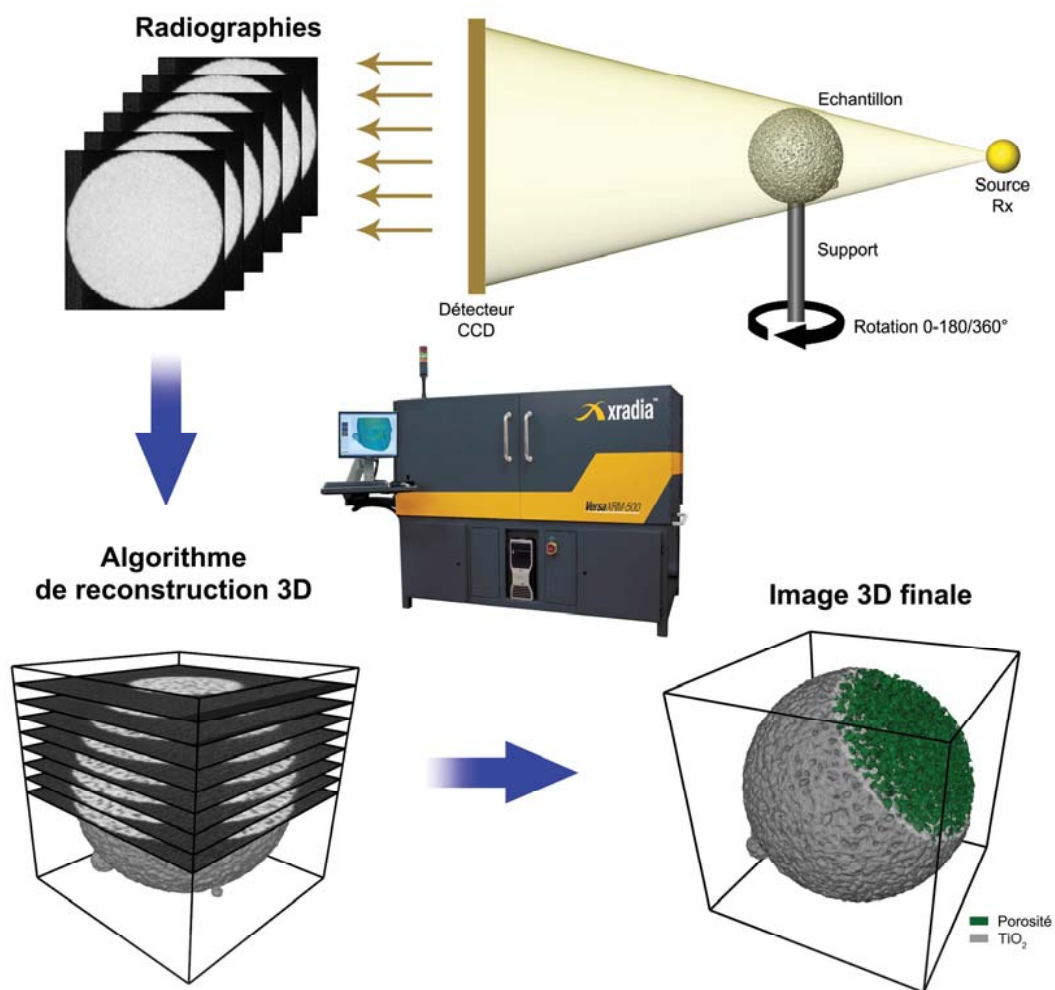
a) Microtomographe de laboratoire Zeiss® Xradia Versa XRM-500. b) Dispositif synchrotron (Source : ESRF - European Synchrotron Radiation Facility). c) Principe d'émission de rayons X dans un microtomographe de laboratoire [61]. d) Schéma d'un synchrotron (Source : EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron soleil. e) Faisceau de rayons X à géométrie conique rencontré dans un appareil de laboratoire. f) Faisceau de rayons X à géométrie parallèle dans un dispositif synchrotron.

Les synchrotrons (Fig. 2.3b, d et f) utilisent une radiation électromagnétique produite lors de l'accélération d'électrons se déplaçant à des vitesses relativistes. Les électrons sont injectés dans un accélérateur linéaire puis transférés dans un anneau d'accélération, où leur énergie est augmentée jusqu'à des valeurs de l'ordre de quelques GeV avant d'être envoyés dans l'anneau de stockage. Leur vitesse y est maintenue par le biais de cavités accélératrices. L'anneau n'étant pas circulaire mais plutôt polyédrique (constitué d'une trentaine de segments rectilignes), des aimants de courbures produisant un champ électromagnétique destiné au guidage des électrons sont insérés entre deux segments. Ils y subissent une accélération provoquant l'émission d'un rayonnement électromagnétique polychromatique de photons appelé rayonnement synchrotron. L'émission se fait tangentiellement à la trajectoire des électrons, et l'angle d'ouverture du faisceau est très faible. Le faisceau de photons est ensuite acheminé dans les lignes de lumières où il subit une succession de traitements via des systèmes optiques qui lui confèrent les propriétés attendues selon les applications. Sur les lignes de lumières dédiées à la microtomographie, le faisceau est parallèle (une rotation sur 180° suffit pour l'acquisition), très intense (flux élevé de photon permettant des acquisitions rapides (15-30 min) à très rapides (moins d'une seconde), homogène et stable. A l'ESRF, il est également possible de jouer sur le caractère chromatique ou non du faisceau. La plupart des expériences menées utilise un faisceau monochromatique permettant d'éviter les artefacts de durcissement du faisceau (cf. 2.2.1) et de réaliser des analyses quantitatives, contrairement aux faisceaux polychromatiques des sources de laboratoire. Cependant, l'imagerie en faisceau rose (faisceau blanc filtré à haute et basse énergie) pour laquelle la monochromaticité disparaît est en plein développement. Elle permet d'obtenir pour des temps d'acquisitions réduits des images de haute qualité comparativement à une expérience équivalente menée en faisceau monochromatique, en utilisant les propriétés de cohérence du faisceau [62]. Elle impose par contre de ne pas mener d'analyses quantitatives sur l'absorption. Pour passer en faisceau rose, le monochromateur est escamoté et des éléments d'insertions destinés à contrôler les caractéristiques du rayonnement (*wigglers* et onduleurs) sont sélectionnés pour déterminer une bande passante autour des principaux pics d'émission du spectre. Sur la ligne ID19 de l'ESRF, deux onduleurs U32 permettent de couvrir la gamme de spectre d'émission du faisceau entre 20 et 65 keV. Un troisième onduleur U17.6 produit un faisceau rose à très faible bande passante autour de 17,6 keV. L'absence d'optique dans le faisceau évite la dérive au cours du temps, lui confère un flux plus élevé et une parfaite stabilité.

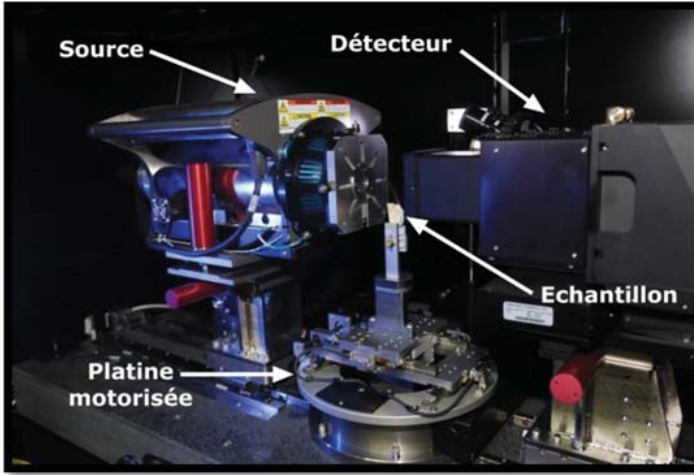
b) Procédure d'acquisition en microtomographie

Qu'il s'agisse de réaliser des acquisitions sur un microtomographe de laboratoire ou sur une ligne synchrotron, la méthodologie employée est similaire (Fig. 2.4) :

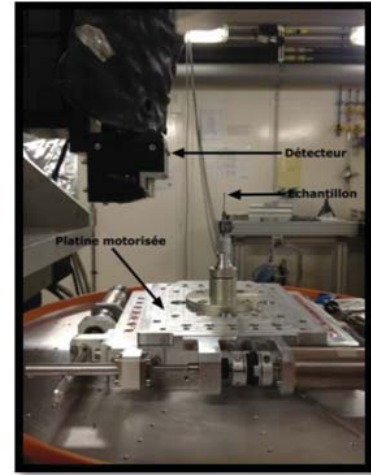
- Un faisceau de rayons X est envoyé au travers d'un objet positionné sur une platine motorisée, qui tourne selon un pas angulaire fonction du nombre de radiographies que l'on souhaite obtenir. Ce nombre de radiographies est généralement proche du nombre de pixels que contient une ligne du détecteur (typiquement 2000 projections sont enregistrées).
- Un scintillateur placé en amont du détecteur va convertir le rayonnement de photons X en photons du domaine visible.
- Une caméra munie d'un détecteur (classiquement un détecteur Charge-Coupled Device) enregistre une radiographie 2D pour chacune des positions comprises entre 0 et 180° (ou 360°).
- En plus des radiographies de l'objet, des références (radiographies sans échantillon correspondant au faisceau incident) et des images de noirs (signal à flux nul du capteur) sont enregistrées.
- L'ensemble des radiographies est ensuite traité par un algorithme mathématique.
- La reconstruction permet d'obtenir sous forme d'un volume la cartographie tridimensionnelle des valeurs locales du coefficient linéaire d'absorption du rayonnement X.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.4 – Illustration du principe d'acquisition en microtomographie.

a) Schéma du processus d'acquisition et reconstruction pour un microtomographe de laboratoire. b) Banc d'acquisition d'un microtomographe de laboratoire Zeiss® Xradia Versa XRM-500. c) Banc d'acquisition sur la ligne ID19 de l'ESRF.

c) La reconstruction 3D

Le processus de reconstruction consiste à retrouver la distribution 3D du coefficient linéaire d'atténuation à partir de la série de radiographies 2D obtenues lors de la rotation de l'échantillon. Plusieurs solutions sont disponibles comme la rétroprojection filtrée (ou Filtred Back Projection – FBP) ou les méthodes algébriques (Algebraic Reconstruction Techniques – ART). Ces traitements sont mathématiquement lourds et s'effectuent de façon routinière grâce aux nombreux développements académiques pour la reconstruction en microtomographie synchrotron (par exemple PyHST [63] développé par A. Hamersley et A. Mirone – ESRF). Pour les microtomographes de laboratoires, les algorithmes de reconstruction utilisent les travaux de Feldkamp [64] en adaptant l'algorithme de rétroprojection à la géométrie conique [65]. Parmi les logiciels commerciaux utilisant ce principe, citons DigiXCT® de la société *Digisens*.

Le principe de reconstruction repose sur un certain nombre d'outils mathématiques dont le plus fondamental a été présenté par Radon [66] en 1917, soit bien avant l'invention de la tomographie. Cet outil se nomme la transformée de Radon. Nous avons vu précédemment que des radiographies sont générées pendant l'acquisition. A partir de cet ensemble de radiographies, auxquelles sont associées les références et les images à flux nul, nous obtenons les projections de la constante d'atténuation μ considérée comme une fonction continue de deux variables d'espace $f(x, y)$, qui peuvent être calculées suivant (2.3) :

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \int_C f(x, y) dl \quad (2.3)$$

où dl est l'élément de longueur l le long du chemin C .

Plaçons-nous maintenant dans le repère présenté figure 2.5. Une section prise à la hauteur z_j d'un objet non homogène traversé par des rayons X est représentée. Pour un angle θ entre le repère (x, y) lié à l'échantillon et le repère (U, S) lié à l'ensemble faisceau-détecteur, et un chemin C parallèle à l'axe S et coupant le détecteur à la coordonnée U_i , la projection de $f(x, y)$ est donnée par :

$$P(U_i, \theta_k) = \int_C f(x, y) dl \quad (2.4)$$

La transformée de Radon de $f(x, y)$, est construite à partir de cette fonction P pour l'ensemble des valeurs de θ et des valeurs relevées sur la largeur U . Lorsqu'on dispose d'un nombre suffisant de projections, il est possible, en inversant la transformée de Radon, de retrouver l'ensemble des valeurs des coefficients d'atténuation de l'objet. La transformée de Radon pour une tranche à la hauteur z_j peut être représentée par un sinogramme positionné dans le référentiel (U, θ) (Fig. 2.6).

Concrètement, le sinogramme à la hauteur z_j est construit de la façon suivante : pour chaque projection calculée en appliquant la relation (2.3) à une radiographie, la ligne z_j est extraite et on obtient une ligne verticale du sinogramme à l'angle θ correspondant. Il suffit donc de faire la même chose pour tous les angles. Les sections de l'objet sont reconstruites à partir de chaque sinogramme en utilisant la transformée inverse de Radon. Pour calculer l'inversion de la transformée, on peut utiliser le théorème de la tranche centrale, qui établit que la transformée de Fourier 1D d'une projection à l'angle θ_k équivaut à une droite d'angle θ_k dans le repère 2D de Fourier de la section de l'objet. Pour reconstruire chacune des sections du volume, la transformée de Fourier 1D est dans un premier temps calculée pour chaque projection puis représentée dans un système en coordonnées cartésiennes correspondant à la transformée 2D de Fourier, en respectant l'angle θ_k analogue. La section reconstruite est obtenue en calculant la transformée de Fourier inverse (Fig. 2.5b).

Ce type d'approche n'est valable que lorsque le faisceau est parallèle, cylindrique et continu. Il est nécessaire de discrétiser ces équations en fonction de la géométrie et de l'aspect discret des projections obtenues par le détecteur. La simple utilisation du théorème de la tranche centrale n'est pas satisfaisante puisque le passage du repère polaire au repère cartésien reconstruit n'est possible que lorsque l'on dispose d'une infinité de projections. Dans une acquisition par microtomographie, le nombre d'images obtenues est fini et le remplissage du plan fréquentiel est alors imparfait. Il subsiste des vides qui doivent être remplis par interpolation d'une grille polaire à une grille cartésienne. Cela en fait une méthode longue, instable et finalement peu utilisée. La rétroprojection filtrée, directement déduite de la méthode de Fourier, est la plus utilisée dans les programmes de

reconstruction. Elle consiste à réécrire les équations sous une forme permettant de contourner la phase d'interpolation entre les deux grilles. Un filtrage de chacune des projections par un filtre de type rampe est réalisé puis les projections filtrées sont rétroprojetées en sommant toutes les contributions issues de toutes les projections [67].

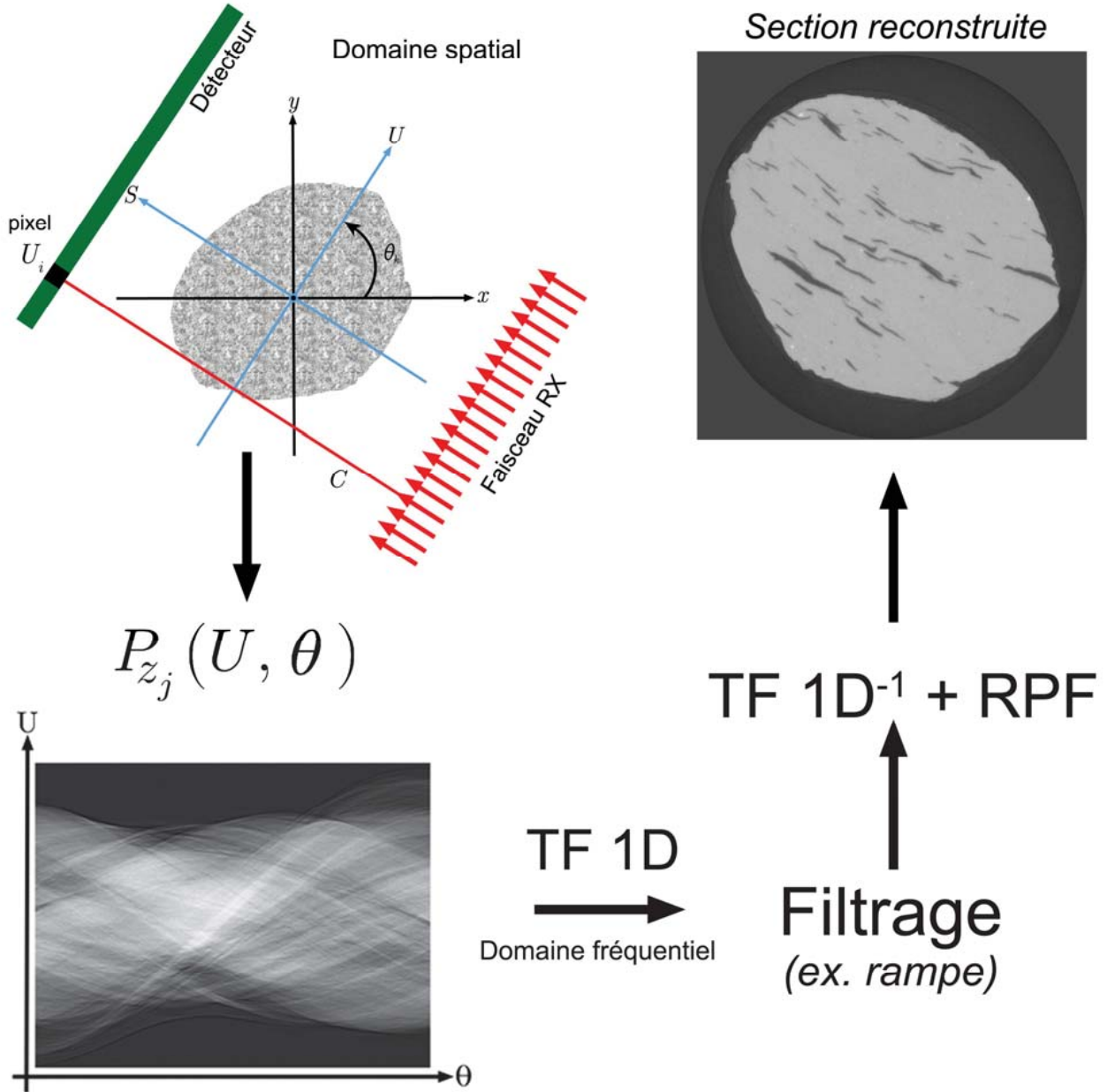


FIGURE 2.5 – Principe de reconstruction d'une section.

L'objet est représenté en coupe et le détecteur permet de recueillir l'information de la projection. L'ensemble des projections permet de construire un sinogramme à la hauteur z_j (la transformée de Radon). Pour inverser cette transformée de Radon, la transformée de Fourier 1D (TF 1D) de l'ensemble des projections est calculée puis un filtrage par est appliqué dans le domaine fréquentiel. La transformée de Fourier inverse 1D est appliquée puis le résultat est rétroprojeté.

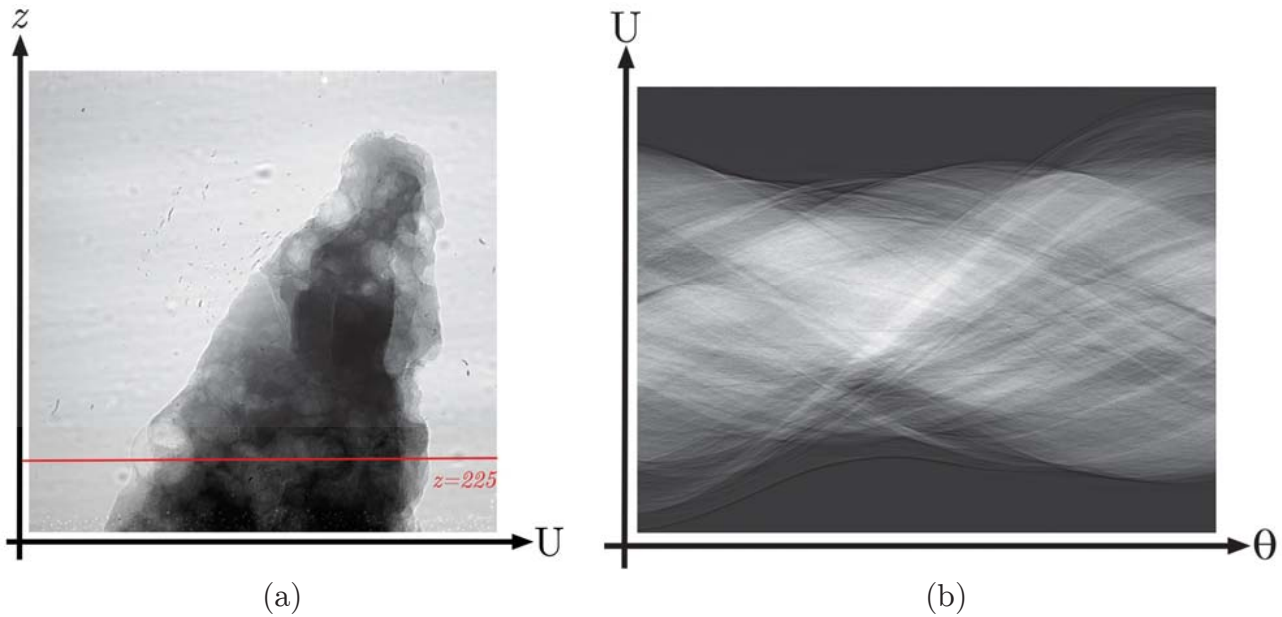


FIGURE 2.6 – Radiographie et sinogramme.

a) Une radiographie 2D d'un échantillon de $\text{BaSrTiO}_3 + \text{MgO}$. b) Sinogramme extrait de l'ensemble des radiographies à la hauteur $z = 225$ du détecteur.

d) Le cas de la tomographie locale

Lorsque le champ de vue disponible est inférieur au diamètre de l'échantillon, seule la partie du matériau contenue dans le champ de vue est reconstruite (Fig. 2.7). Cette technique se prête particulièrement bien à la reconstruction d'une zone d'intérêt pour laquelle l'accessibilité à l'illumination directe par le faisceau de rayons X ne peut se faire sans destruction d'une partie de l'échantillon [68,69], ou lorsqu'une étude multi-résolution est requise [70]. La tomographie locale présente cependant quelques contraintes. D'après l'équation 2.3, les projections contiennent l'information de l'atténuation sur l'intégralité du chemin emprunté par le faisceau au travers de l'échantillon. Les zones situées en dehors du champ de vue vont donc influencer la reconstruction et générer un bruit plus élevé (qui augmentera dans le cas d'un matériau fortement atténuant), avec l'apparition d'artefacts tels que des zones plus brillantes à la périphérie de l'image. Pour améliorer la reconstruction, certaines procédures ont été discutées et mises au point [71–73], notamment la technique de *zoom-in tomography* [74]. Cette dernière consiste à obtenir des sinogrammes à haute et basse résolution puis à les combiner pour améliorer la reconstruction. Bien qu'efficace, elle se révèle difficile à mettre en pratique car elle impose une extrême précision lors de l'enregistrement des radiographies à faible et forte résolution [75]. Pour la tomographie en faisceau parallèle, une méthode simple a été intégrée dans les programmes de corrections développés à l'ICMCB. Elle est basée sur l'utilisation des sinogrammes décrite dans [75] (Fig. 2.8). L'information contenue en dehors du champ de vue peut être calculée en étirant la première et la dernière colonne de chaque sinogramme d'un nombre suffisant de pixels (Fig. 2.8b). La taille de la section reconstruite varie en fonction du nombre de pixels recopiés sur les sinogrammes et l'information bruitée au départ devient

visible (Fig. 2.8c et d). Il faut cependant garder à l'esprit que la recopie des pixels ne permet pas de conserver la valeur exacte du coefficient d'atténuation. Les données reconstruites au-delà du champ de vue sont purement qualitatives. Un masque est finalement appliqué pour supprimer ces données peu fiables (Fig. 2.8e).

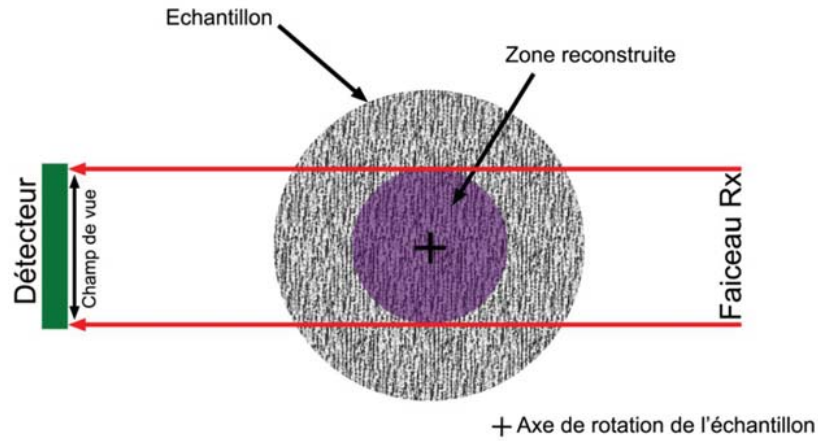


FIGURE 2.7 – Schéma d'une expérience en tomographie locale en faisceau parallèle.
La partie reconstruite de l'échantillon est représentée en violet.

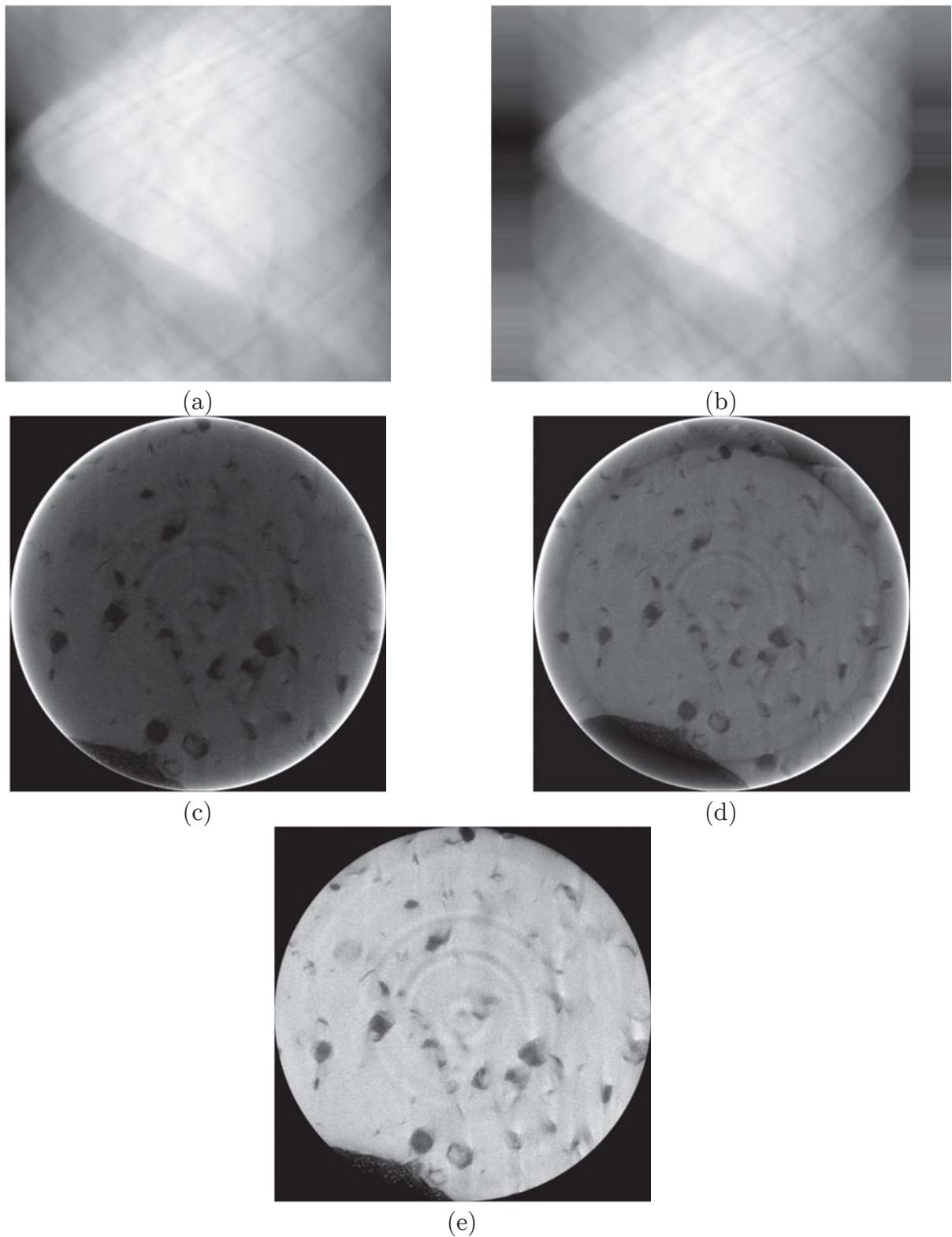


FIGURE 2.8 – Méthode de correction des effets de la tomographie locale.

a) Sinogramme original. b) Sinogramme étiré de 200 pixels de chaque côté de l'image. c) Section reconstruite à partir du sinogramme original. A la périphérie de l'image, les niveaux de gris sont très élevés. De l'information est masquée. d) Section reconstruite à partir du sinogramme étiré. De l'information vue par les rayons X lors de la rotation de l'échantillon est disponible qualitativement. e) Application d'un masque sur la section corrigée des effets de tomographie locale. La variation d'intensité à la périphérie est éliminée.

2.2. Artefacts en microtomographie et corrections appliquées

2.2.1. Le durcissement de faisceau ou *beam hardening*

L'effet de durcissement du faisceau est un phénomène physique caractéristique des faisceaux polychromatiques. En traversant le matériau, les photons de basses énergies sont préférentiellement absorbés. Il en résulte un flux atténué avec une énergie moyenne plus élevée. Plus le faisceau traverse un matériau absorbant, plus les rayons X vont se durcir et moins ils vont interagir avec la matière. Les valeurs du coefficient d'atténuation linéaire mesurées deviennent erronées. Deux types d'artefacts peuvent alors être générés [76]:

- l'effet de tasse (*cupping effect*) : le centre de l'objet apparaît moins absorbant lors de la reconstruction par rapport aux bords de l'objet (Fig. 2.9).
- les bandes (*streaks*) : les images reconstruites peuvent être détériorées par des bandes apparaissant derrière les constituants fortement absorbants et alignés par rapport à la direction du faisceau. Le coefficient d'atténuation linéaire est sous-estimé dans cette direction.

Ce type d'artefacts ne facilite pas la segmentation. Un même objet peut avoir des niveaux de gris différents et la correction n'est pas toujours évidente. Plusieurs méthodes sont recensées dans la littérature :

- i. utiliser un filtre physique en cuivre ou en aluminium de faible épaisseur positionné près de la source et avant l'échantillon [77]. Le faisceau est alors pré-durci (les photons de basses énergies sont atténués avant d'être en interaction avec l'échantillon). Le flux de photons diminue, entraînant la baisse du rapport signal sur bruit de l'image, et donc le contraste entre les différents constituants.
- ii. effectuer un recalage par ajustement polynomial [78] en approximant l'effet de durcissement. Des coefficients correctifs sont calculés pour corriger les atténuations.
- iii. l'approche *dual-energy* qui consiste à réaliser deux acquisitions à deux énergies différentes [79].
- iv. utiliser un faisceau monochromatique comme le faisceau synchrotron.

Les logiciels commerciaux de reconstruction fournis avec les machines d'acquisitions intègrent régulièrement des programmes efficaces de correction du *beam hardening* basés principalement sur des corrections polynomiales.

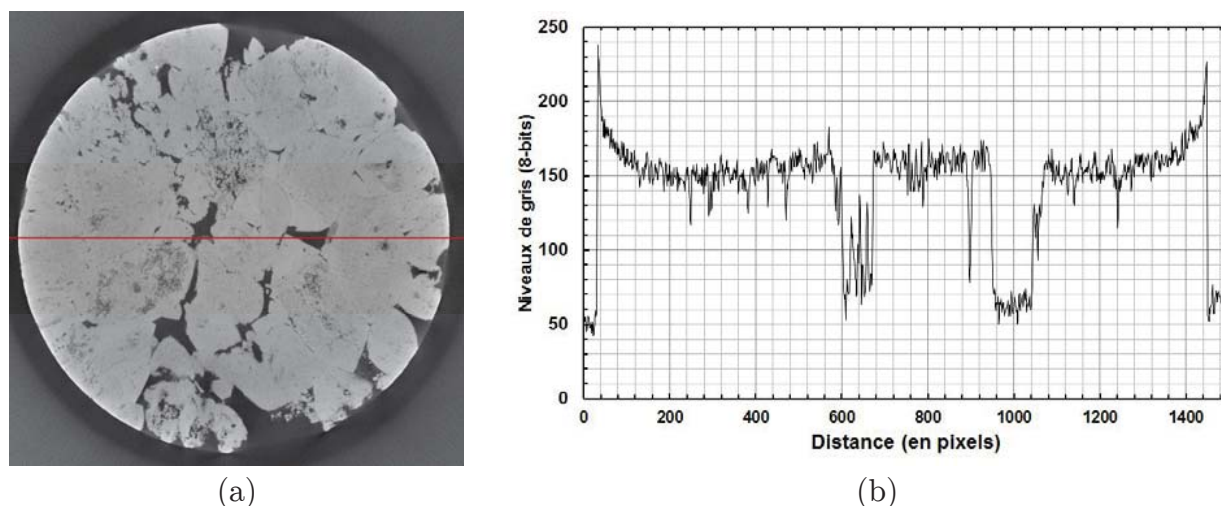


FIGURE 2.9 – Illustration de l'effet de tasse lié au durcissement du faisceau.
 a) Section microtomographique d'un marbre. b) Profil des niveaux de gris (obtenu à partir du segment rouge) illustrant l'effet de tasse observé sur les bords.

2.2.2. Les points chauds

Ces artefacts sont provoqués par des rayonnements parasites déviés de leur trajectoire. Les photons X vont atteindre directement la caméra CCD, chargée de convertir le rayonnement photonique reçu en signal électrique, sans passer par le scintillateur. C'est un effet caractéristique des flux élevés de photons comme les faisceaux synchrotrons, qui se retranscrit sur les radiographies par un bruit impulsionnel de forte intensité et distribué de façon aléatoire dans l'image. Lors de la reconstruction, ils sont représentés par des stries, la projection d'une droite sur un plan orthogonal à cette droite étant un point. La méthode classiquement utilisée pour leur correction consiste à supprimer ces points des projections en utilisant un filtre médian conditionnel : si leur intensité est supérieure à une valeur seuil définie comme la valeur du médian sur un voisinage multipliée par un facteur supérieur à 1, le filtre est appliqué.

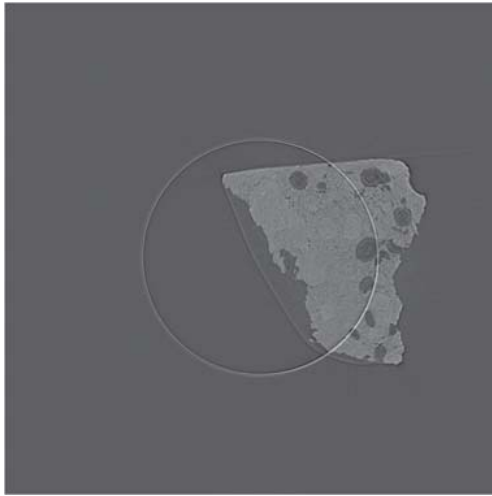
2.2.3. Les artefacts en anneaux ou *ring artefacts*.

Ces défauts peuvent être liés à :

- Des erreurs de calibrage des détecteurs dont le comportement est non-linéaire : le circuit électronique donnant une réponse non-linéaire dépendant de l'intensité du flux émis).
- Une saturation des pixels : le signal étant transformé en information numérique codé sur un certain nombre de bits, une saturation peut intervenir en cas de dépassement de la plage.
- Des pixels morts.

Ils vont donc potentiellement apparaître au même endroit sur l'ensemble des radiographies. Ces artefacts affectent alors les sections reconstruites, en générant des arcs de cercles concentriques, centrés sur le centre de rotation de l'objet (Fig. 2.9a). Ils sont très souvent un obstacle à l'exploitation des images, en présentant des niveaux de gris similaires aux phases d'intérêts ce qui peut rendre la segmentation fastidieuse, ou bien en cachant de l'information. Les problèmes liés à la mauvaise calibration du détecteur peuvent être corrigés en réalisant un nombre suffisant de références. Il est plus délicat d'amoindrir les cercles, souvent larges, liés aux pixels défectueux et/ou saturés. La littérature propose différentes méthodes de correction. Des méthodes appliquées postérieurement à la reconstruction peuvent être employées. Sijbers et al., [80] proposent ainsi de corriger les artefacts en anneaux en transformant l'image d'origine dans un repère polaire, l'axe de rotation étant défini comme l'origine des coordonnées du système polaire. Les anneaux sont donc représentés sous forme de lignes dans l'image en coordonnées polaires, puis supprimés au moyen de filtres. C'est une méthode relativement simple à utiliser mais qui a l'inconvénient, en tant que méthode de traitement post-reconstruction, de détériorer l'image et notamment sa résolution pour des artefacts importants. Pour éviter ce problème, il est préférable d'appliquer la correction avant la reconstruction. Une grande partie des méthodes appliquées vont donc utiliser les sinogrammes pour supprimer les anneaux [81–85]. Les *rings* se présentent alors sous la forme de droites sur le sinogramme [86] et peuvent être traitées en modifiant les pixels erronés par la combinaison de filtres ondelettes – Fourier [82], ou encore par l'exploitation de filtres passe-bas de type Butherworth [84]. L'inconvénient de ce dernier est qu'il ne prend pas en considération le caractère non-uniforme en intensité que peut prendre un *ring* selon l'angle de la projection. Le filtre agit de façon uniforme, et va générer, si la variation de l'intensité est importante, des effets de flous dans les zones corrigées. Bernard et Chirazi [85] proposent plutôt d'utiliser un filtre non-uniforme de type Savitzky-Golay [87], qui permet d'éviter cet effet indésirable de flou. Cette méthode est d'ailleurs appliquée pour corriger les images de tomographie présentées dans cette thèse. La détermination des différents paramètres est décrite en détails dans [61,88]. Sur les anneaux très difficiles à enlever comme sur la section figure 2.10, la correction ne supprime pas complètement les anneaux et peut même avoir tendance à les étaler, créant un effet de flou de part et d'autre de l'anneau. Une approche supplémentaire consiste à traiter dans un premier temps les radiographies, puis d'effectuer la correction des sinogrammes. Généralement, les *rings* importants tels que ceux présents sur la figure 2.10a correspondent à des valeurs saturantes des pixels sur l'ensemble ou sur une partie des radiographies (Fig. 2.10e, cadre rouge). En identifiant puis en remplaçant sur l'ensemble des radiographies les pixels saturés, leur suppression peut être facilitée. La figure 2.11 schématise la procédure suivie. Tout d'abord, les coordonnées ainsi que le nombre de pixels problématiques sont recherchés ligne par ligne. Puis pour chaque ligne, une interpolation linéaire entre la valeur du pixel précédent le premier pixel à corriger et la valeur du pixel suivant le dernier pixel à corriger est réalisée. La zone déterminée est corrigée sur toutes les radiographies (Fig. 2.10f). Les valeurs remplacées vont donc changer en fonction de la position angulaire, ce qui

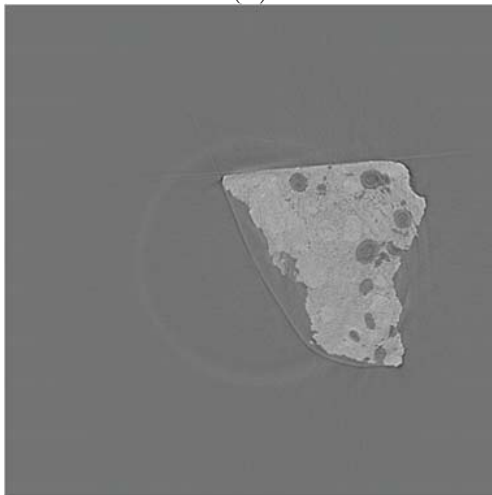
n'altère pas la qualité de la section reconstruite (Fig. 2.10g) malgré la modification apportée sur le sinogramme (Fig. 2.10h), l'information disponible en tomographie étant suffisamment importante.



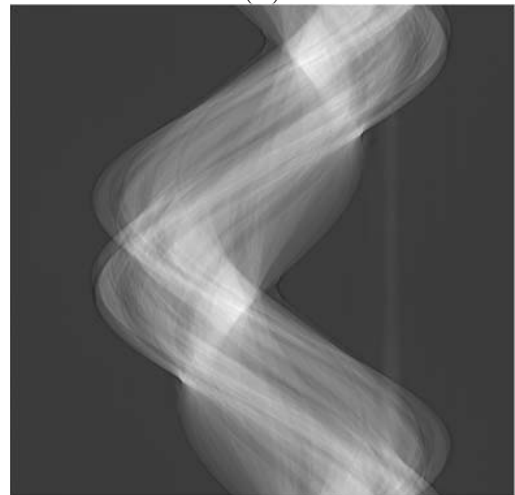
(a)



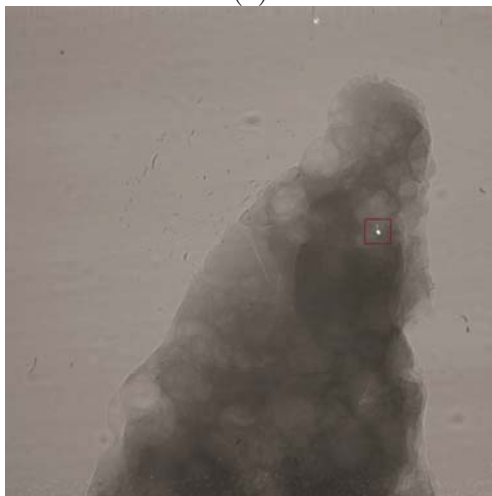
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

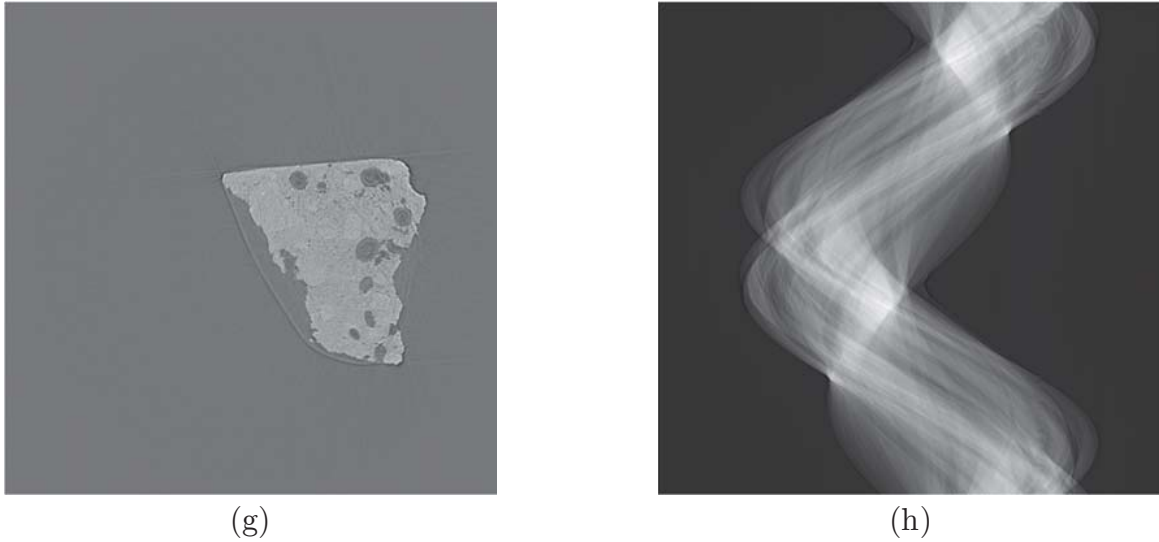


FIGURE 2.10 – *Artefacts en anneaux et corrections appliquées.*

- a) Section originale. b) Sinogramme correspondant. L'anneau se présente sous forme d'une droite verticale. c) Section corrigée. L'anneau n'est pas totalement éliminé. d) L'effet d'étalement généré par la correction sur l'anneau est particulièrement visible sur le sinogramme. e) Une radiographie du même matériau. La zone en rouge souligne la présence de pixels qui ont saturé lors de l'acquisition. Ce sont ces pixels qui sont à l'origine des *rings*. f) La même radiographie corrigée des pixels saturés. g) Résultat de la correction des radiographies et des artefacts en anneaux. h) Correction sur le sinogramme correspondant.

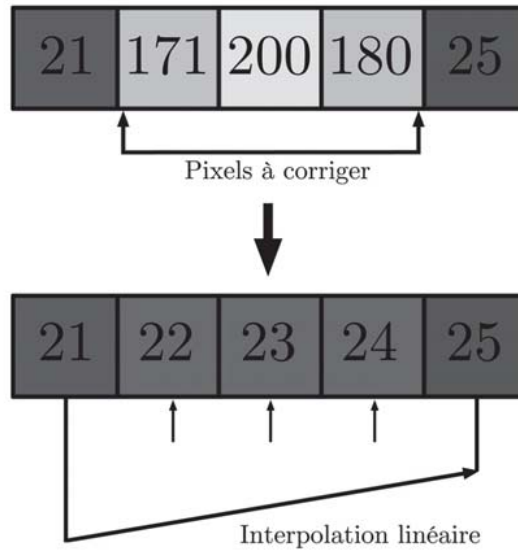


FIGURE 2.11 – *Modification de l'intensité des pixels ligne par ligne.*

Sur cette ligne issue d'une image, les trois pixels centraux présentent des valeurs aberrantes responsables de l'intensification de certains *rings*. Leurs valeurs sont corrigées en réalisant une interpolation linéaire entre la première valeur et la dernière valeur entourant ces pixels.

2.2.4. La correction de la déviation de l'intensité sur les bords

Lorsque les acquisitions sont réalisées en tomographie locale sur des appareils de laboratoires, outre l'augmentation du bruit et l'effet de durcissement du faisceau, des hétérogénéités d'intensité des niveaux de gris peuvent apparaître (Fig. 2.12a). Elles se localisent principalement aux angles de l'image et se traduisent sur les profils d'intensité par des effets de colline (Fig. 2.12c) : les valeurs sur les bords sont plus faibles qu'au centre de l'image. Naturellement, cela pose problème pour segmenter de façon uniforme les pixels des phases d'intérêts situés sur les bords (Fig. 2.12e). Une correction morphologique peut être appliquée : c'est la méthode du *Top-Hat* (objets clairs et fond sombre) ou *Bottom-Hat* (objets sombres et fond clair) [89]. Un grand nombre d'ouvertures ou de fermetures [90] est réalisé pour détruire les structures et obtenir une image lissée, représentant la déviation de l'intensité de l'image de fond. Cette image est ensuite soustraite à l'image originale. Bien qu'intéressante, cette méthode modifie fortement les niveaux de gris globaux. La correction étant appliquée section par section, une variation des niveaux de gris pour chaque section est générée sur l'intégralité du volume. En calculant la moyenne section par section de l'image filtrée morphologiquement puis en la combinant à l'image de *Bottom-Hat*, les niveaux de gris sont homogénéisés dans l'ensemble du volume (2.6) :

$$I_{\text{corrigée}} = I_o - I_{\emptyset \text{fond}} + \overline{I_{\emptyset \text{fond}}} \quad (2.6)$$

avec I_o l'image originale, $I_{\emptyset \text{fond}}$ l'image fermée et $\overline{I_{\emptyset \text{fond}}}$ l'image moyennée section par section de $I_{\emptyset \text{fond}}$.

Les figure 2.12e et f montrent le résultat d'une segmentation automatique par la méthode des Moments avant et après correction [91].

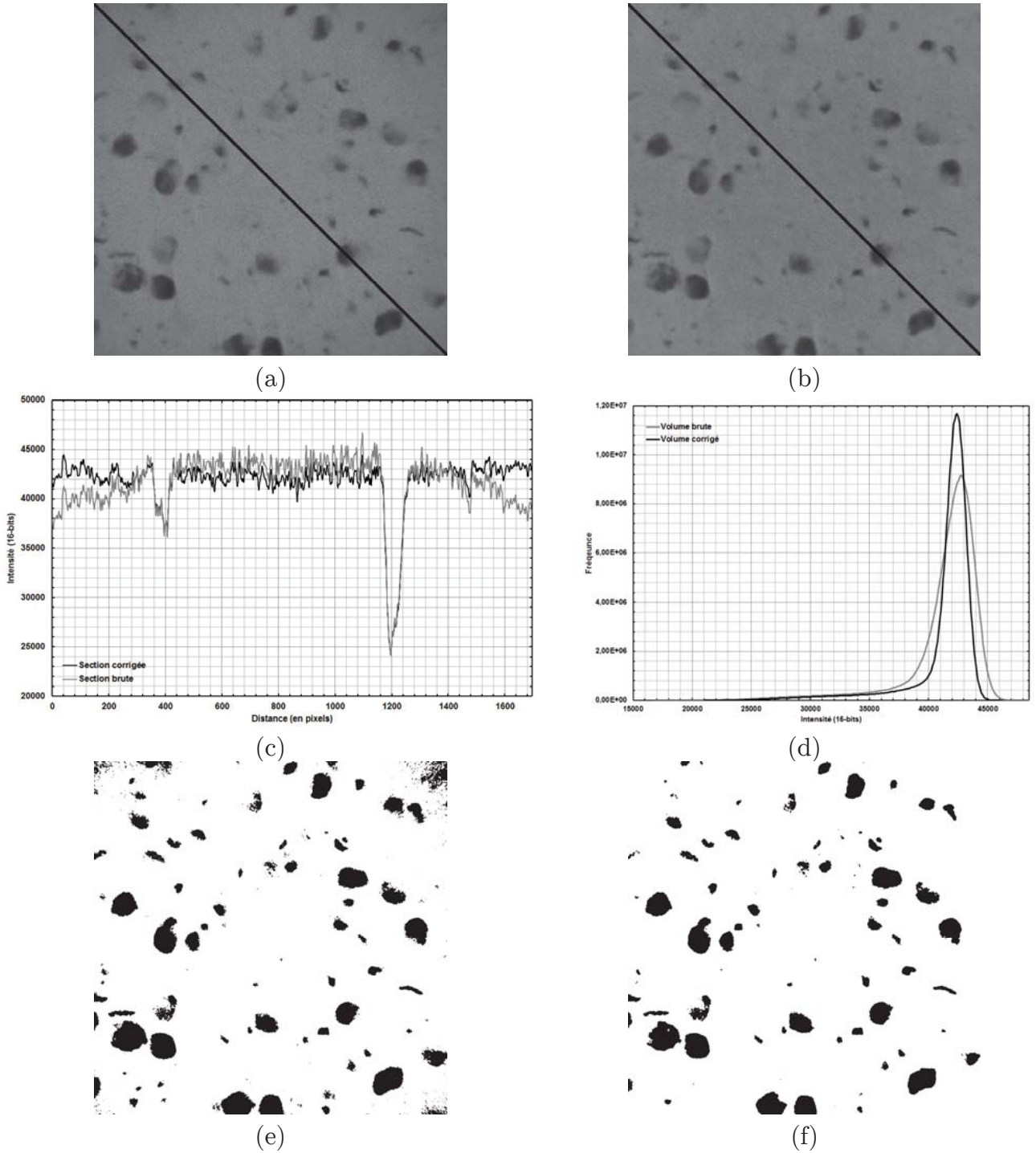


FIGURE 2.12 – Correction de la variation d'intensité des pixels sur les bords.

a) et b) Sections microtomographiques respectivement avant et après correction. Les lignes noires servent à situer les mesures de profils d'intensités c) Profils d'intensités pour la section avant (en gris) et après (en noir) traitement. La correction appliquée relève l'intensité sur les bords en ne modifiant que peu l'intensité globale. Les deux creux situés à 400 et 1200 pixels ne sont pas altérés. d) Dynamique de l'image (fréquence de pixels en fonction de l'intensité) avant (en gris) et après (en noir) correction. L'histogramme est plus resserré et le pic d'intensité se décale vers les valeurs plus faibles. e) Section avant correction segmentée par une méthode automatique (Moments). f) Section après correction segmentée par la même méthode automatique (Moments).

La correction apportée sur les bords est clairement visible sur cette figure et limite les problèmes de sur-segmentation dans les angles.

2.3. Méthodes de préparation d'échantillons céramiques pour la microtomographie haute résolution

2.3.1. Lien entre le champ de vue et la taille du pixel

Les différents systèmes d'acquisitions développés aujourd'hui permettent d'atteindre des tailles de pixels bien inférieures au micromètre et peuvent même atteindre, dans des conditions favorables, la dizaine de nanomètres. Point commun à tous les appareils : la taille de l'image finale est donnée par la taille du détecteur lorsque celui-ci est exploité intégralement. En ce qui concerne la taille de pixel et le champ de vue, des différences interviennent.

Pour un appareil de laboratoire, la limite de résolution théorique est conditionnée par la taille du foyer de la source. La taille de pixel obtenue après reconstruction et le champ de vue vont dépendre de la géométrie du faisceau. Sa conicité autorise un grandissement géométrique en approchant l'échantillon de la source. Des petits échantillons vont ainsi bénéficier d'un grandissement géométrique plus important et d'une meilleure résolution que des objets volumineux qui vont devoir être éloignés de la source. Certains appareils, comme les Zeiss[®] Xradia Versa, disposent d'un grandissement optique en plus du grandissement géométrique. Les objets volumineux sont éloignés de la source mais peuvent être microtomographiés à haute résolution grâce au grandissement optique supplémentaire.

Sur une ligne d'acquisition synchrotron, il n'y a pas de grandissement géométrique, le faisceau pouvant être considéré comme parallèle aux distances de travail utilisées. Le champ de vue est défini par la taille du capteur, sa taille physique de pixel et l'optique de la caméra utilisée. A l'ESRF, trois caméras permettent de travailler en résolution moyenne (entre 3,5 et 50 μm par pixel) et en haute résolution (entre 0,17 et 2,8 μm). Ainsi, la caméra FRELON qui possède un détecteur de 2048×2048 pixels couplé à l'optique de 0,28 μm (taille physique du pixel après reconstruction) permettra d'obtenir un champ de vue de $573 \times 573 \mu\text{m}$, donc une image finale reconstruite de $573 \mu\text{m}^3$ ($2048 \times 2048 \times 2048$ pixels). Avec l'optique de 0,70 μm , le champ de vue passe à 1,4 mm. Ces données montrent que plus l'échantillon est petit, plus sa résolution pourra être élevée, au détriment du champ de vue qui sera de plus en plus réduit. L'aspect non-destructif de la microtomographie devient finalement relatif, à moins de réaliser l'acquisition en tomographie locale, en tenant compte des contraintes sur le signal qu'elle impose (cf. 2.1.1c).

Les expériences menées dans cette thèse sur les composites ferroélectriques visent à évaluer l'impact de la microstructure élaborée sur les propriétés électriques du matériau. Les résolutions adaptées pour répondre à ce problème doivent permettre de distinguer avec un contraste suffisant les différentes phases, tout en conservant un volume représentatif du matériau à l'échelle macroscopique. Les tailles de pixels utilisées sur les différents dispositifs varient de 0,28 à 0,52 μm . Le détail de la préparation des échantillons est décrit dans les paragraphes suivants.

2.3.2. Préparation d'échantillons céramiques

Idéalement, la géométrie de l'échantillon doit être cylindrique. Lors de la rotation, si des angles sont présents aux limites de l'échantillon, ils contribueront inévitablement à augmenter l'atténuation sous certains angles (le chemin parcouru par les rayons X sera plus long) et à créer des artefacts. Une fois préparés, ils sont placés sur un support peu atténuant aux rayons X comme le carbone ou l'alumine. Des tiges ou des tubes sont généralement utilisées pour pouvoir plus aisément maintenir l'échantillon en position verticale, de manière à ce qu'il soit intégralement visible dans le champ de vue pour n'importe quelle position angulaire.

Les matériaux étudiés sont des céramiques principalement élaborées par un procédé de haute densification, le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS – cf. 3.1.4). Les densités atteintes (de l'ordre de 97 - 99%) rendent difficile la préparation pour l'imagerie tomographique, spécialement pour des champs de vue inférieurs au millimètre. Différentes méthodes sont disponibles. Un tableau récapitulatif des méthodes employées en fonction des échantillons et du type de microtomographie utilisée est proposé à la fin de ce chapitre (Tableau 2.1).

a) Préparation par broyage

Cette méthode est techniquement la plus simple, mais elle n'est pas la plus appropriée pour obtenir des échantillons homogènes. La céramique est cassée en plusieurs morceaux dans un mortier en agate. La densité élevée du matériau permet d'obtenir de nombreux petits éclats, très anguleux. Ces éclats sont retravaillés avec des outils de type Dremel puis collés à la résine époxy sur une tige en alumine ou en graphite. Cette préparation a été employée pour les acquisitions au synchrotron. Les échantillons obtenus sont suffisamment petits pour être observables dans le champ de vue choisi ($573 \times 573 \mu\text{m}$ – taille de pixel de $0,28 \mu\text{m}$). Ils peuvent présenter, du fait de leurs irrégularités, des zones partiellement reconstruites en tomographie locale.

b) Préparation par ablation laser

La seconde solution testée est le micro-usinage par ablation laser femto-seconde. La société AlphaNov (Talence, France) a développé des solutions d'usinage laser sur un grand nombre de matériaux et à des précisions allant du millimètre au micromètre. Pour usiner un cylindre, l'ablation est réalisée sur la céramique par rotation du laser autour d'un axe. Finalement, les résultats obtenus par suivi radiographique ont montré que cette méthode génère des fissures dans l'échantillon et la découpe ne permet pas d'obtenir une géométrie cylindrique, mais plutôt conique. La figure 2.13 montre ainsi des radiographies de l'échantillon collé sur un tube en alumine. En augmentant le contraste, les fissures apparaissent. L'inclinaison obtenue lors du collage n'étant pas satisfaisante en raison de la

présence d'un biseau au sommet du tube, l'échantillon est placé dans un autre tube en alumine de plus gros diamètre interne de façon à assurer sa verticalité. Lors de cette seconde préparation, les radiographies montrent que l'échantillon s'est cassé en plusieurs parties en suivant, à priori, les chemins empruntés par les fissures révélées sur les précédentes images. La méthode n'est pas adéquate à ce stade. Les échantillons obtenus par cette technique n'ont donc pas été tomographiés.

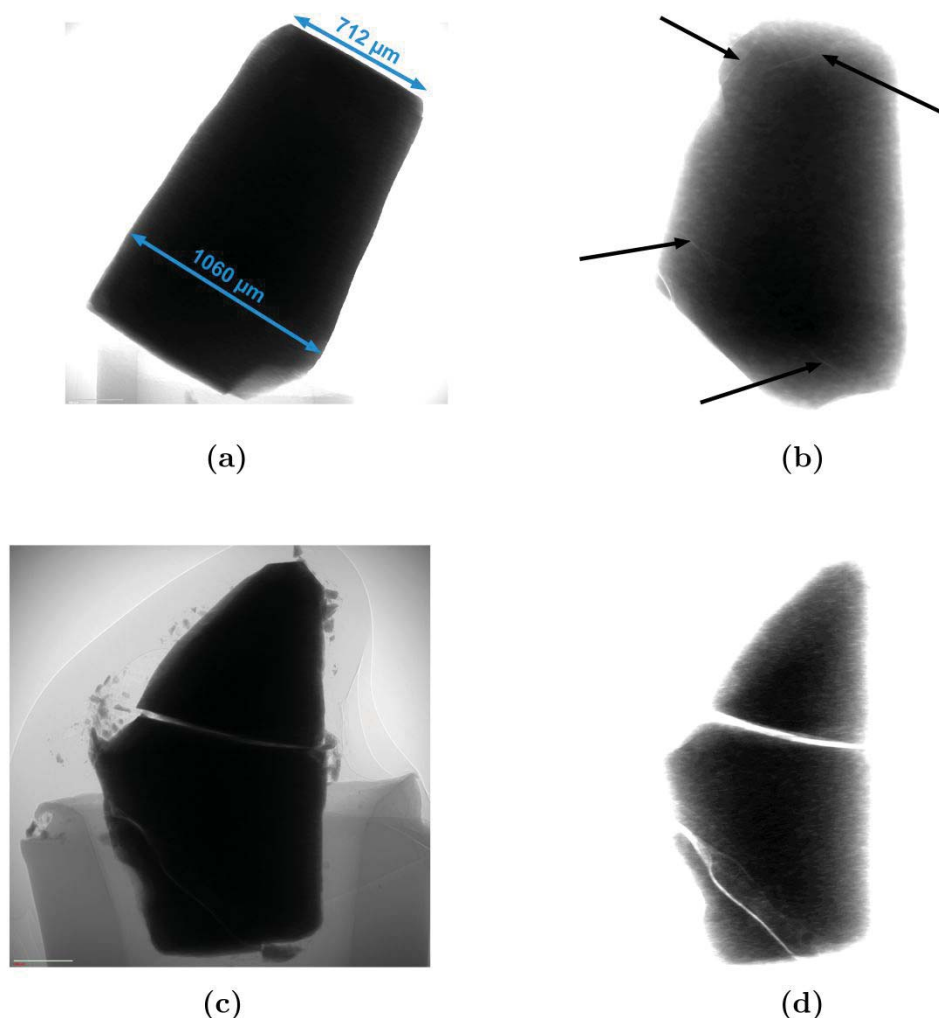


FIGURE 2.13 – Radiographies d'un échantillon céramique préparé par ablation laser.

a) La céramique est placée sur un tube en alumine puis collée. L'aspect plus ou moins conique est clairement visible. b) En jouant sur le contraste de l'image, les zones fissurées apparaissent (flèches noires). c) Repositionnement de l'échantillon pour obtenir une meilleure verticalité. Le déplacement a contribué à casser l'échantillon déjà bien endommagé par la préparation laser. d) Révélation des fissures par modification du contraste de l'image.

c) Préparation par micro-carottier diamant

La littérature recense de nombreuses études utilisant des carottiers diamant pour obtenir des échantillons cylindriques. Dans la plupart des cas, les carottes présentent des diamètres centimétriques (le plus souvent autour de 2,5 cm, ce qui correspond aux carottiers

standards d'un pouce) et les résolutions sont de l'ordre de 20-25 μm par pixels [92–95]. L'utilisation de micro-carottiers diamant permet de réduire le diamètre à seulement quelques millimètres [96–98]. Des fabricants proposent des forets creux diamantés qui permettent d'usiner les échantillons de céramiques. Le choix s'est porté sur des forets de 1 mm et 0,7 mm de diamètre intérieur. Le foret est monté sur un tour et l'échantillon est fixe. Avec le foret de diamètre intérieur 1 mm, des échantillons cylindriques de 0,7 mm ont été obtenus (Fig. 2.14). Pour le foret de 0,7mm, les échantillons ont tendance à se fissurer très rapidement. Les vibrations provoquées par le couple tour – foret les détruisent assez rapidement. Le contrôle de la vitesse du tour doit être précis, ainsi que le déplacement du foret dans l'échantillon qui doit pouvoir être micrométrique. Le faible diamètre du foret le rend également très fragile. Une machine dédiée est actuellement en développement et devrait permettre d'usiner correctement les matériaux avec les plus petits diamètres de forets, en proposant une précision et une stabilité supérieure au tour employé. Les céramiques obtenues par micro-carottage ont été imagées principalement par tomographie de laboratoire.

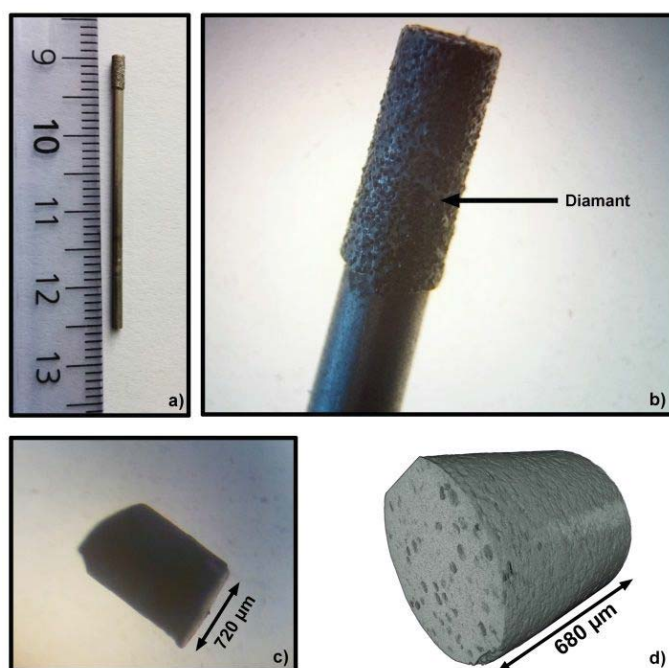


FIGURE 2.14 – Micro-carottier diamant pour la préparation d'échantillons cylindriques.

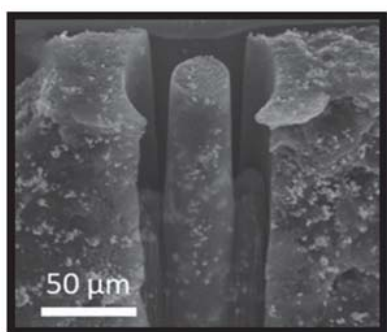
a) Micro-carottier diamant de 1,75 mm de diamètre extérieur. b) Partie diamant assurant l'abrasion des échantillons observée à la loupe binoculaire. Le sommet est creux. c) Carotte obtenue sur un échantillon de céramique observée à la loupe binoculaire. d) Rendu volumique de la carotte (Zeiss Xradia Versa – taille de pixel de 0,40 μm).

d) Autres techniques non-expérimentées

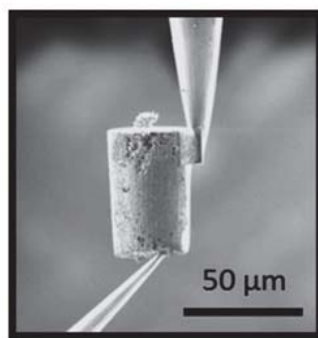
La scie à fil peut être utilisée pour découper des échantillons sous forme polyédrique. Selon la taille du fil et l'épaisseur du trait de coupe, il est possible de descendre en dessous du millimètre pour chacune des faces.

Une autre méthode fait appel au *Focused Ion Beam* (FIB – faisceau ionique focalisée) couplé le plus souvent à un dispositif de microscopie électronique à balayage [99,100]. Un faisceau d'ions gallium (généralement) vient abraser l'échantillon par arrachement des atomes. La précision du faisceau permet d'usiner un motif de la forme souhaitée comme un cylindre de quelques micromètres de diamètre (Fig 2.15). La préparation est longue et complexe surtout pour des matériaux non-conducteurs.

Outre le micro-usinage, l'imagerie 3D par FIB - SEM est en pleine expansion grâce aux récents progrès réalisés au niveau de la stabilité des appareils et à l'augmentation de la résolution des images, permettant de produire des tailles de voxels jusqu'à 5 nm [50].



(a)



(b)

FIGURE 2.15 – Images MEB de préparation FIB d'une électrode de batterie [99].

a) Echantillon après 8h d'usinage. b) Un morceau cylindrique est récupéré à l'aide d'un micromanipulateur (pointe dans la partie basse) puis soudé au platine sur une tige (point de droite).

e) Imprégnation PMMA pour l'imagerie de poudres

Pour assurer la stabilité mécanique d'un mélange sous forme de poudre au cours d'une acquisition, une technique d'imprégnation a été développée à la Plateforme Nationale CNRS de Frittage Flash (PNF2 / CIRIMAT). Elle consiste à déposer la poudre dans un moule graphite de SPS puis à verser du polyméthacrylate de méthyle (PMMA). L'imprégnation est suffisamment résistante pour découper ou casser les échantillons mais ne résiste pas à un micro-carottage. Les morceaux imprégnés de PMMA sont montés sur des tiges en graphite.

Différentes approches ont été expérimentées pour essayer de limiter au maximum les effets de tomographie locale en fonction des différents systèmes d'acquisition. Les moyens de préparations retenus (Tableau 2.1) montrent que la mise en place d'un dispositif d'usinage dédié à la microtomographie est primordiale pour répondre à la demande croissante d'images 3D dans la gamme de résolution 0,2 – 1,0 μm par pixel. La machine actuellement en développement à l'ICMCB devrait permettre de rendre routinière cette étape cruciale.

Echantillons	Mise en forme	Méthodes de préparations testées				Dispositifs microtomographiques	
		Broyage	Ablation laser	μ -carottier	Impregnation PMMA	Synchrotron (0,28 μm / pixel)	Laboratoire (0,40 μm / pixel)
AM507	Céramique SPS		X	X		X	X
AN567	Céramique SPS	X				X	
AN568	Céramique SPS	X				X	
AQ077	Céramique SPS	X				X	
AL742	Céramique SPS	X				X	
AD073	Céramique SPS	X				X	
Carm_144	Céramique Conventionnel			X			X
MC_Init	Poudre	X			X	X	

TABLEAU 2.1 – Récapitulatif des méthodes de préparations d'échantillons expérimentées dans cette thèse en fonction du type de matériaux et du type de dispositif tomographique.

Chapitre 3

Etude et caractérisations de composites BST-MgO

Ce chapitre est dédié à la caractérisation des composites à base de titanate de baryum strontium (BST) au sein desquels sont dispersés des inclusions d'oxydes de magnésium. Il décrit les différentes méthodes employées pour proposer une description complète des matériaux, depuis leur élaboration jusqu'à la modélisation de leurs propriétés intrinsèques : la permittivité et l'accordabilité. La céramique finale est obtenue par frittage flash (*Spark Plasma Sintering*, SPS). Dans une première partie (3.1), des éléments sur la mise en forme des poudres et le procédé de frittage seront donnés, ainsi que sur les techniques utilisées pour réaliser les caractérisations diélectriques des céramiques finales. La seconde partie (3.2) se concentre sur la caractérisation des poudres de BST synthétisées par voie solide. Une fois obtenue, la poudre de BST est mélangée avec un oxyde diélectrique : l'oxyde de magnésium. Les caractéristiques microstructurales de ces oxydes, véritables pièces maitresses du composite final, seront présentées. La partie (3.3) apporte des précisions sur la microstructure initiale des composites étudiés, par le biais de méthodes d'imagerie 2D et 3D. La partie (3.4) est consacrée à l'étude des différentes microstructures obtenues après frittage. Les propriétés finales sont abordées en partie (3.5). La dernière partie (3.6) concerne la modélisation 3D des propriétés diélectriques.

3.1. Techniques expérimentales : procédés de mise en forme et moyens de caractérisations diélectriques

3.1.1. Procédure de mise en forme

Dans le cadre de cette thèse, deux compositions sont explorées. La première, la plus connue, est le BST en proportion 60/40. Les nombreuses études menées ont fait de ce composé un bon candidat pour les applications visées : une température de transition proche de l'ambiante ($T_c = 5\text{ °C}$), une permittivité supérieure à 1000 dans une large gamme de fréquences allant jusqu'à plusieurs GHz et une accordabilité supérieure à 10 % pour un champ appliqué de 20 kV/cm. Une poudre de BST 60/40 est commercialisée par la société Pikem. Elle sert de référence dans l'élaboration des premiers composites et sera comparée aux résultats obtenus sur la poudre synthétisée par voie solide à l'ICMCB. La seconde composition est le BST 65/35. Nous avons vu au chapitre 1 que la modification de la composition permet de modifier les propriétés, amenant à une plus grande flexibilité. Le cycle d'élaboration d'un matériau céramique par frittage en phase solide se déroule en 5 étapes :

Mélange des précurseurs → Chamottage → Broyage → Frittage → Produit fini

3.1.1.1. Synthèse par voie solide du BST

a) Précurseurs

Les précurseurs utilisés sont des poudres commerciales de la marque CERAC : BaCO_3 (pureté de 99,9 %), SrCO_3 (pureté de 99,5 %) et TiO_2 (pureté de 99,5 %). Les poudres sont pesées et mélangées en proportions stœchiométriques puis versées dans des jarres en agates. Des billes en agate sont déposées sur la poudre et de l'éthanol vient compléter l'ensemble. Les jarres sont disposées dans un broyeur planétaire et deux cycles de 30 minutes à 200 tpm (tours par minutes) sont programmés. La suspension est mise à l'étuve pour éliminer les résidus organiques, puis la poudre est mise sous la forme de pastille de 5 cm de diamètre en appliquant un pressage uniaxial de 5 tonnes/cm² durant une minute.

b) Le chamottage

Le chamottage est un traitement thermique permettant la réaction chimique entre les précurseurs. Il est effectué sous une atmosphère d' O_2 afin obtenir des oxydes ABO_3 dépourvus de lacunes d'oxygène. Le traitement produit un dégagement gazeux de CO_2 et d' H_2O lors de la réaction chimique et conduit à une perte de masse, permettant d'obtenir la phase ABO_3 . Les principaux paramètres à fixer sont la vitesse de la montée en température

(200 °C/h), le palier à atteindre et sa durée (1250 °C durant 5 h), et la rampe de refroidissement (200 °C/h).

c) Le broyage

La chamotte est ensuite broyée à sec à la main dans un mortier en agate. Cela permet d'homogénéiser la poudre et d'augmenter la surface réactive entre les grains. Les méthodes d'attrition ne sont pas privilégiées compte tenu des possibles pollutions pouvant modifier les propriétés des céramiques [101]. Pour aboutir au matériau final, l'étape suivante consiste à réaliser le frittage du composite.

3.1.1.2. Le frittage : utilisation du Spark Plasma Sintering

Le frittage peut être décrit comme le passage, sous l'action de la chaleur, d'un compact pulvérulent à un matériau cohérent. La consolidation s'effectue par la formation de liaisons entre les grains. Elle s'accompagne d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique. Les procédés de mises en forme des céramiques peuvent être adaptés à chacune des familles de matériaux. Le choix de la technique de frittage est fonction des objectifs à atteindre : il est déterminant dans la densité finale de la céramique, la taille des grains, la qualité des interfaces entre les différents composés.

a) Principes généraux

Le Spark Plasma Sintering, ou procédé de frittage flash, est une technique similaire au frittage par pressage à chaud dans la mesure où les précurseurs sont placés dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uniaxiale au cours du frittage. L'enceinte est constituée d'un moule pouvant être en graphite, en acier ou en carbure ultradur (comme le carbure de tungstène-cobalt) selon les températures et les pressions visées au cours du frittage, et de deux pistons. La différence majeure provient du mode de chauffage utilisé. La source de chaleur n'est pas externe, mais utilise un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes et qui passe à travers l'enceinte conductrice, et le cas échéant, par l'échantillon si celui-ci l'est également. L'enceinte elle-même agit en tant que source de chaleur, ce qui permet d'obtenir des vitesses de chauffe très élevées (plusieurs centaines de degrés par minutes) et assure à l'échantillon un bon transfert de chaleur. Les temps et les températures de frittage sont donc considérablement réduits par rapport aux méthodes de frittage conventionnelles. En combinant pression appliquée durant le frittage et cinétiques de montées en température élevées, il permet :

- De densifier des matériaux très divers ainsi que des composites [102–105].
- D'obtenir des densités très élevées (> 99 %) avec des cycles courts.

- D'éviter les inter-diffusions chimiques entre les différents constituants d'un matériau et de préserver les interfaces [106].

L'expérience peut s'effectuer sous vide secondaire (jusqu'à 6.10^{-3} Pa) ou sous atmosphère contrôlée. Elle sera neutre (argon, azote), réductrice (hydrogène), ou encore oxydante. Dans ce dernier cas, les moules en graphites ne sont pas appropriés.

b) Conditions expérimentales appliquées

Les différentes expériences de frittage (Fig. 3.1) ont été principalement conduites sur l'appareil localisé à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux – Plateforme Nationale CNRS de Frittage Flash (PNF2 / CIRIMAT). C'est un Dr. Sinter 2080 construit par la société SPS Syntex Inc, qui délivre un courant de 8000 A pour une tension de 15 V. La pression appliquée peut atteindre le GPa. Des essais ont également été réalisés à la plate-forme de frittage de l'ICMCB qui dispose d'un Dr. Sinter 515S capable de délivrer une intensité de courant pulsé de 1500 A, pour une tension allant de 2 à 20 V. La pression appliquée peut aller jusqu'à 200 MPa. Les poudres, sans adjuvants, ont été frittées dans une enceinte en graphite de 8 mm de diamètre. Une rampe de 100 °C/min est appliquée jusqu'à atteindre une température de 1200 °C. Elle est contrôlée par un thermocouple en dessous de 1100 °C et par un pyromètre optique focalisé sur un trou de petit diamètre au niveau de l'enceinte au-delà. La température de frittage est maintenue durant 3 minutes, tandis qu'une pression uniaxiale de 50 ou 100 MPa est exercée. La figure 3.2 présente les cycles de montées en température et de pression exercée (à 50 MPa) pendant un cycle de 31 minutes.

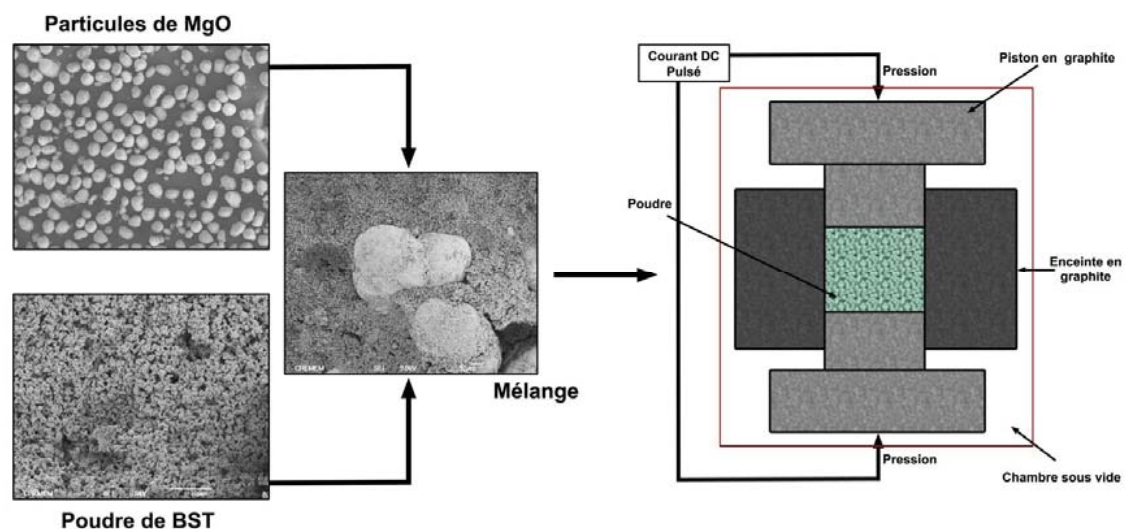


FIGURE 3.1 – Poudre de départ (mélange BSS-MgO) et schéma simplifié du Spark Plasma Sintering.

La poudre constituée d'un mélange BST-MgO est placée dans l'enceinte en graphite entre deux pistons. Le frittage est réalisé sous vide secondaire à une température de 1200 °C. La pression de 50 ou 100 MPa est appliquée par l'intermédiaire des deux pistons pendant le frittage.

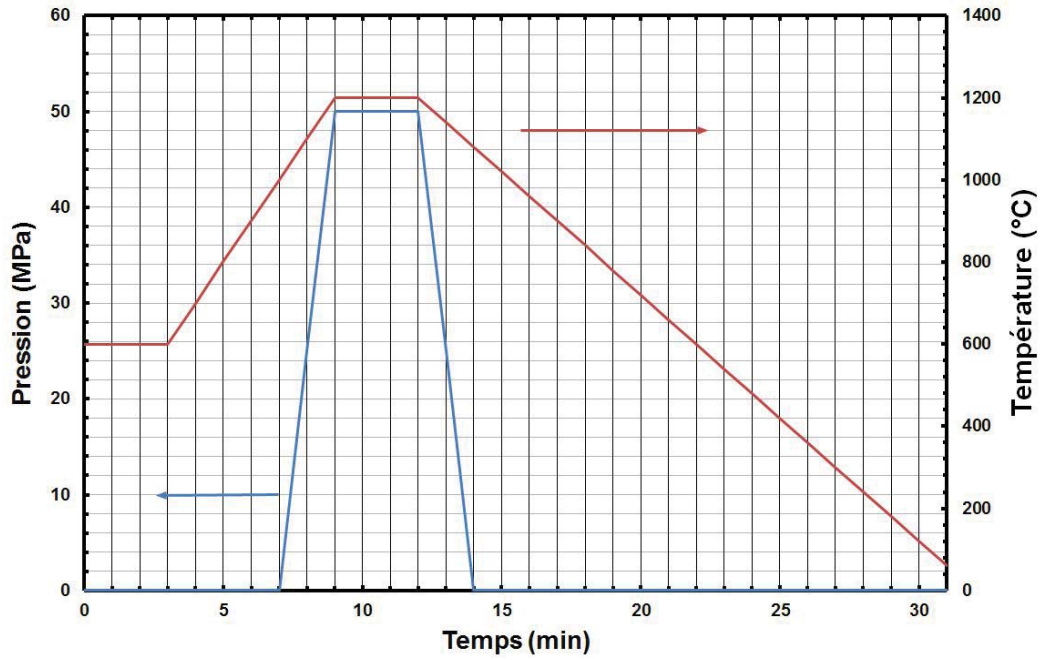


FIGURE 3.2 – Cycle de température et de pression appliqué lors du frittage de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3 + MgO$

3.1.2. Caractérisations diélectriques et ferroélectriques

a) Mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température

Les mesures diélectriques sont réalisées sur un dispositif développé à l'ICMCB et constitué d'une cellule à four externe tubulaire dont la température est régulée par un Eurotherm[©] Serie 9002. L'échantillon cylindrique de faible épaisseur (≈ 2 mm) est maintenu entre deux électrodes de nickel montées sur ressorts. Un thermocouple assure la mesure de la température dans l'enceinte, qui est fermée par un tube en quartz. Le four tubulaire est positionné autour du tube et assure la transmission de la chaleur à l'ensemble. Une première phase de calibration est réalisée (circuit ouvert, court-circuit) pour prendre en compte les contributions du dispositif. Dans un second temps, l'échantillon, sur lequel une couche d'or a été déposée sur chacune des deux faces parallèles, est positionné entre les électrodes de nickel. Pour éliminer les résidus d'eau pouvant perturber la mesure, l'enceinte sous vide est portée à une température de 150 °C durant plusieurs heures. Le système est ensuite refroidi en dessous d'une température consigne par un bain d'azote liquide. Lorsque la température consigne est atteinte, le four est activé et la montée en température se fait par une rampe de 1 °C/min. Les mesures diélectriques sont réalisées à l'aide d'un pont d'impédance Wayne-Kerr 6425 dans la gamme 100 Hz – 200 kHz.

Les valeurs des capacités C et des pertes diélectriques $\tan \delta$ mesurées permettent de déduire à partir des équations (1.1) et (1.7) les contributions des permittivités réelles et imaginaires.

b) Mesure de la permittivité diélectrique en fonction du champ électrique

Les mesures d'accordabilité à l'état paraélectrique ont été réalisées en collaboration avec le Pr. L. Mitoseriu de l'Université Alexandru Ioan Cuza (Iasi, Roumanie). En référence à l'équation (1.11), il est nécessaire pour calculer l'accordabilité de mesurer la permittivité du matériau sans champ électrique ($E = 0$) et avec un champ électrique appliqué. La mesure est réalisée à température ambiante, c'est-à-dire à une température supérieure mais proche de T_c pour les compositions BST 60/40 et BST 65/35. Le système de mesure utilisé est décrit dans [107,108]. L'échantillon, sur lequel des électrodes Palladium - Argent ont été déposées, est immergé dans un bain d'huile pour éviter le claquage dans l'air. Les mesures peuvent être effectuées jusqu'à une tension supérieure à 30 kV pour un échantillon de 2 mm. Un impédance-mètre (Solartron SI 1260) est utilisé dans la gamme 1-10⁶ Hz. La variation de la permittivité avec le champ électrique est mesurée dans deux directions : parallèle et perpendiculaire à la pression appliquée. La méthode employée est illustrée en figure 3.3.

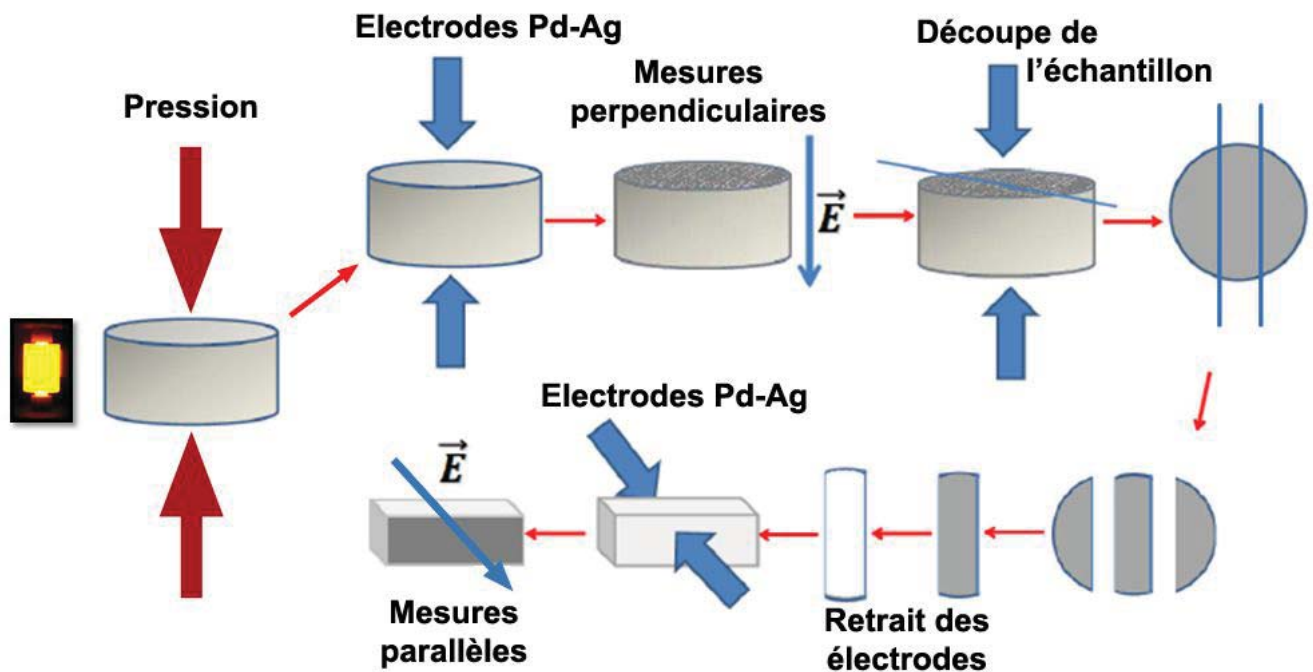


FIGURE 3.3 – Préparation de l'échantillon pour la mesure de l'accordabilité dans les directions perpendiculaires et parallèles par rapport à la pression.

c) Mesures piézoélectriques et pyroélectriques en température

- Mesures piézoélectriques

Une céramique est constituée d'un ensemble de cristallites orientées de façon aléatoire. Le vecteur de polarisation global est donc nul. Par conséquent, même si leur symétrie permet l'effet piézoélectrique, il ne sera pas mesurable. Si on applique une forte

tension continue, les dipôles vont s'orienter préférentiellement selon la direction du champ électrique, rendant la céramique piézoélectrique.

L'échantillon utilisé lors de la mesure est généralement un disque mince possédant des surfaces planes et parallèles. Ces surfaces sont mesurées puis des électrodes d'or sont déposées. Les contacts sont assurés par des fils d'argent collés à la laque d'argent au centre des électrodes, de part et d'autre de l'échantillon. Les deux fils sont reliés à deux tiges métalliques dans la cellule étanche. Pour polariser l'échantillon, de l'hélium est introduit dans l'enceinte après que le vide ait été fait, puis la température de l'échantillon est élevée jusqu'à une valeur proche mais inférieure à la température de Curie. Il est ensuite refroidit en appliquant un champ électrique ($7,3 \text{ kV.cm}^{-1}$). Les charges en surfaces sont évacuées en mettant l'échantillon en court-circuit durant plusieurs minutes.

Après le processus de polarisation, l'échantillon est connecté à un analyseur d'impédance HP4194 permettant l'excitation du matériau en courant alternatif à fréquence variable, et la mesure des valeurs de la partie réelle et imaginaire de l'admittance complexe. Lorsque la fréquence d'excitation approche une fréquence de vibration propre de l'échantillon polarisé, des pics de résonance sont observés au niveau des parties réelles G (conductance) et imaginaire B (susceptance) de l'admittance.

Les modes de résonance de la céramique piézoélectrique vont dépendre de sa géométrie, de ses dimensions, du sens d'application du champ électrique alternatif et du vecteur de polarisation : la vibration est ainsi contrainte dans une direction spécifiée et les différents modes de résonance peuvent être bien séparés.

- Mesures pyroélectriques

Pour les mesures pyroélectriques, les échantillons sont polarisés dans les deux directions sous un champ électrique de $4,7 \text{ kV.cm}^{-1}$ en appliquant le même protocole que pour les mesures piézoélectriques. La cellule est refroidit entre 350 et 100 K. Le courant pyroélectrique est ensuite enregistré à l'aide d'un électromètre Keithley 2100 en même temps que la température, en fonction du temps. En appliquant une rampe thermique de 5 K/min, la vitesse est suffisamment lente pour limiter les contraintes mécaniques liées aux gradients de température et ne pas récupérer des charges liées à l'effet piézoélectrique (effet pyroélectrique secondaire). La variation de la polarisation spontanée en fonction de la température est obtenue en intégrant le pyrocourant.

3.2. Caractérisations microstructurales des poudres de BST et MgO

3.2.1. Caractérisations des poudres de BST

Les poudres ont systématiquement été caractérisées par diffraction des rayons X pour contrôler la pureté de la phase formée pour chaque composition.

a) Poudre Pi-Kem 60/40

Un premier lot de poudre de $\text{Ba}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{TiO}_3$ provient de la société Pi-Kem (Tilley, Royaume-Uni). Obtenue par sol-gel, elle est décrite comme monodisperse avec une granulométrie de 50 nm (Fig. 3.4). L'inconvénient majeur de ce type de nanopoudres est la présence de carbonates. La dénomination de cette poudre est $\text{B}_6\text{S}_4\text{T}_{\text{Pikem}}50$.

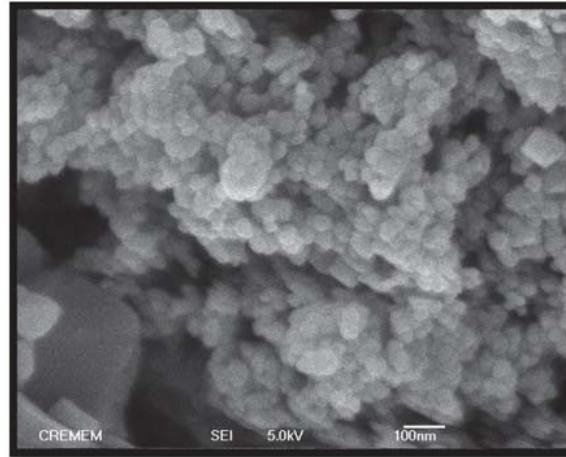
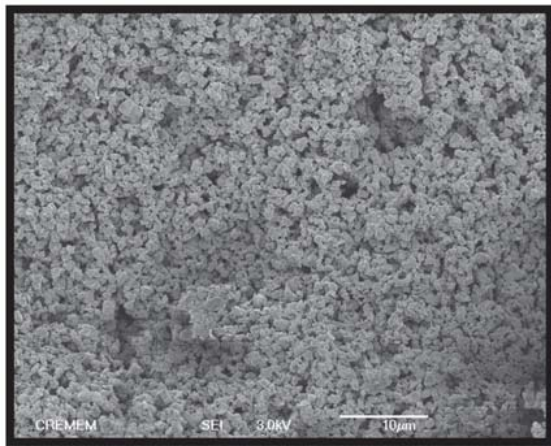


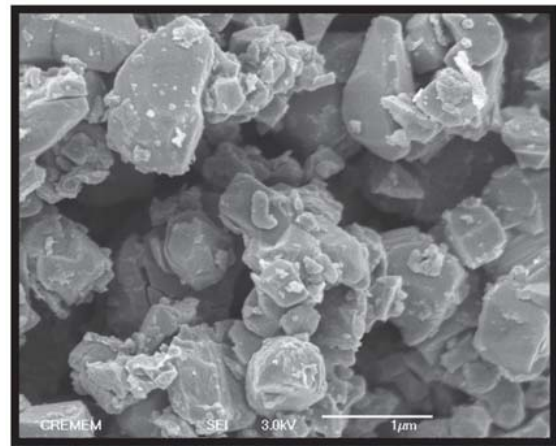
FIGURE 3.4 – Poudres commerciales de BST (Pi-Kem). La granulométrie est de 50 nm.

b) Poudres ICMCB 60/40 et 65/35

Des poudres de $\text{Ba}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{TiO}_3$ ont été synthétisées à l'ICMCB par voie solide. La granulométrie obtenue montre une polydispersité de taille de grains, avec une moyenne située autour de 200 nm. Pour la seconde synthèse de poudre réalisée à l'ICMCB, il s'agit du $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$. Sa granulométrie obtenue est du même ordre de grandeur que pour le $\text{B}_6\text{S}_4\text{T}_{\text{icmcb}}200$. Elle est désignée par $\text{B}_{65}\text{S}_{35}\text{T}_{\text{icmcb}}200$. La figure 3.5 montre, à titre d'exemple, la poudre observée par MEB.



(a)



(b)

FIGURE 3.5 – Poudres de BST 60/40 synthétisées à l'ICMCB. La granulométrie est en moyenne de 200 nm.

3.2.2. Caractérisations de l'oxyde diélectrique : les granules de MgO

a) Mise en forme et microstructure

La poudre de MgO utilisée est commercialisée par la société Merck. Elle est mise en forme par atomisation, ce qui permet d'obtenir des objets sphériques. Cette technique sera abordée plus en détail au cours du chapitre 4. La poudre de MgO se présente donc sous la forme de granules sphéroïdaux de taille micrométrique qui sont constitués de particules élémentaires nanométriques (Fig. 3.6a, b et c). Leur examen par microtomographie X a mis au jour la complexité de la microstructure interne qui s'agence sous la forme d'un cortex (couches successives) (Fig. 3.6d). Les granules présentent une importante porosité. Les pores les plus volumineux sont principalement situés à la périphérie. L'existence de zones sombres dans les images en niveaux de gris témoigne également de la présence de pores plus petits que les pixels de reconstruction. Enfin des zones plus denses (niveaux de gris clairs) sont clairement visibles, notamment au centre de la particule où une structuration en *coques* est observable. Cette microstructure est très semblable à la morphologie des oolites (Fig. 3.7a et b). Les oolites sont rencontrées dans les formations sédimentaires carbonatées, au niveau des zones marines peu profondes de haute énergie (typiquement, au-delà de la barrière corallienne) : un nucléus va initier le développement de zones concentriques par précipitation chimique ou biochimique du CaCO_3 . Les oolites restent en suspension pendant la mise en place du cortex, et sédimentent lorsqu'elles ont atteint un poids suffisant.

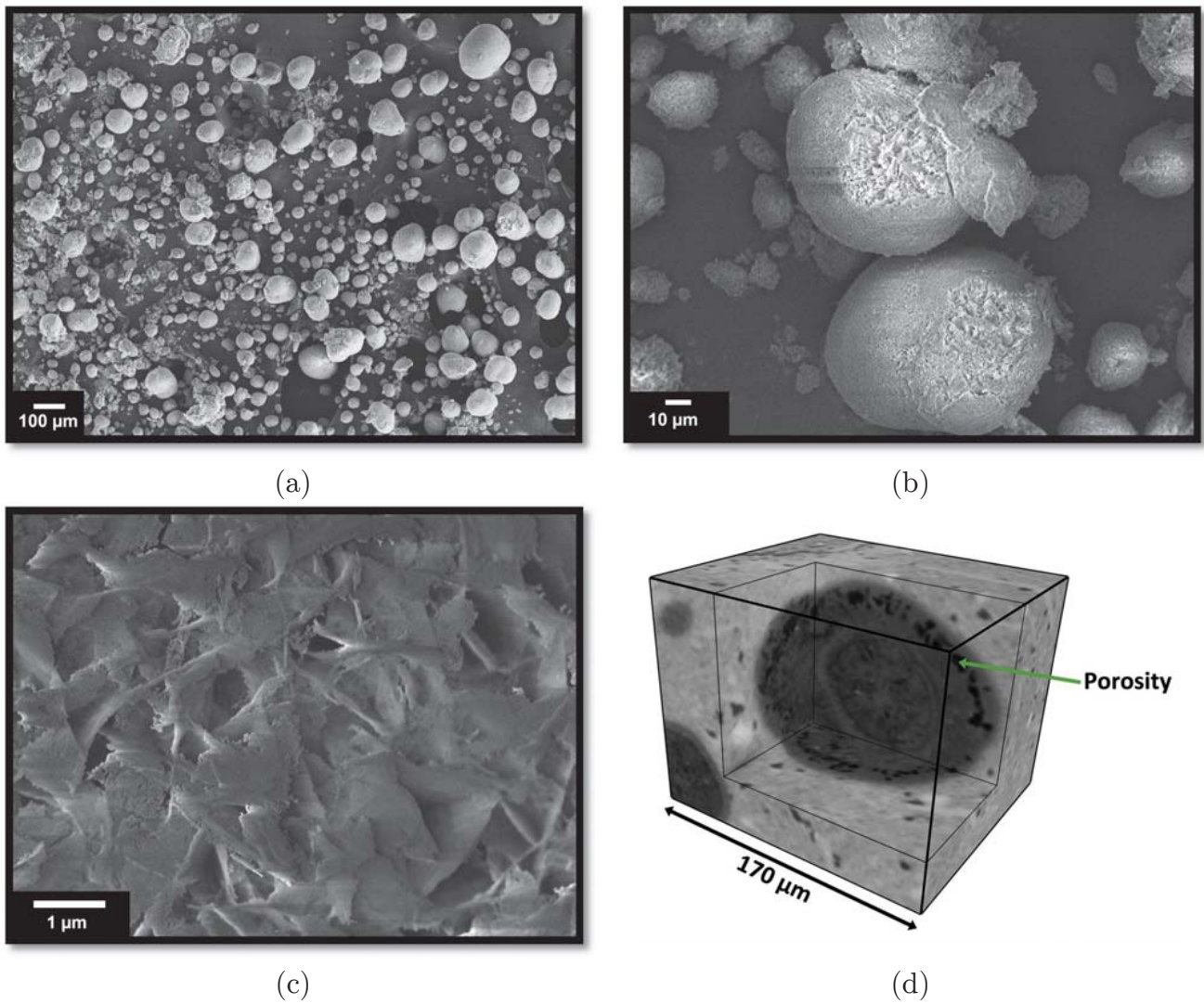


FIGURE 3.6 – Granules de MgO.

a) Micrographie MEB de la poudre commerciale. b) Granules de MgO présentant des cassures sur la partie supérieure. La microstructure interne est poreuse et complexe. c) Grossissement au niveau de la zone fracturée. La microstructure est constituée d'un assemblage de feuillets micrométriques composés de particules nanométriques (environ 50 nm). d) Multiples sections tomographiques d'un granule de MgO dans une matrice. Taille de pixel : 0,52 µm × 0,52 µm.

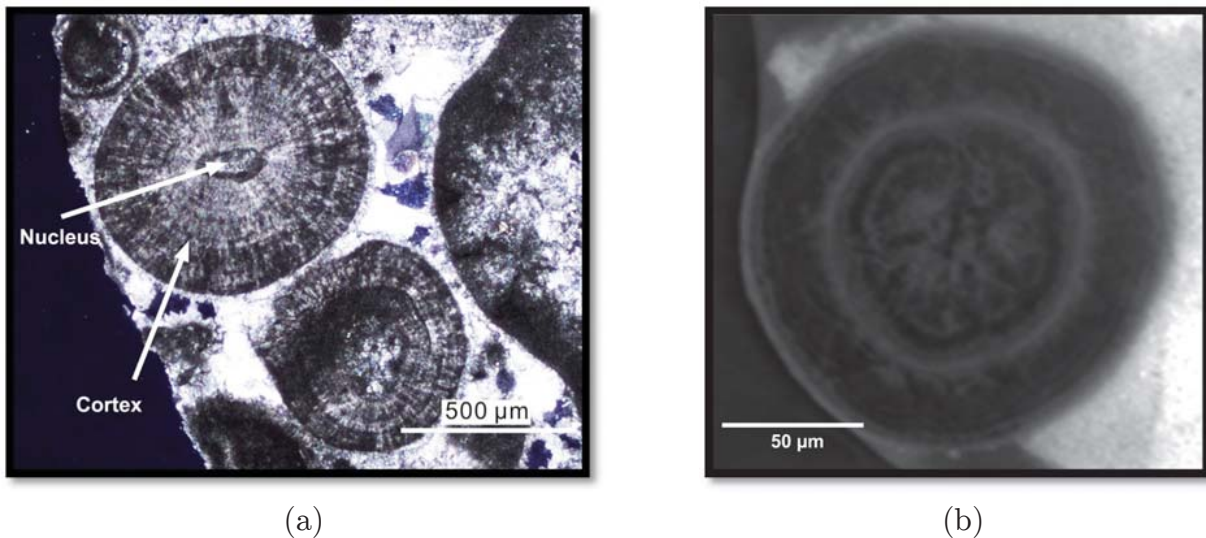
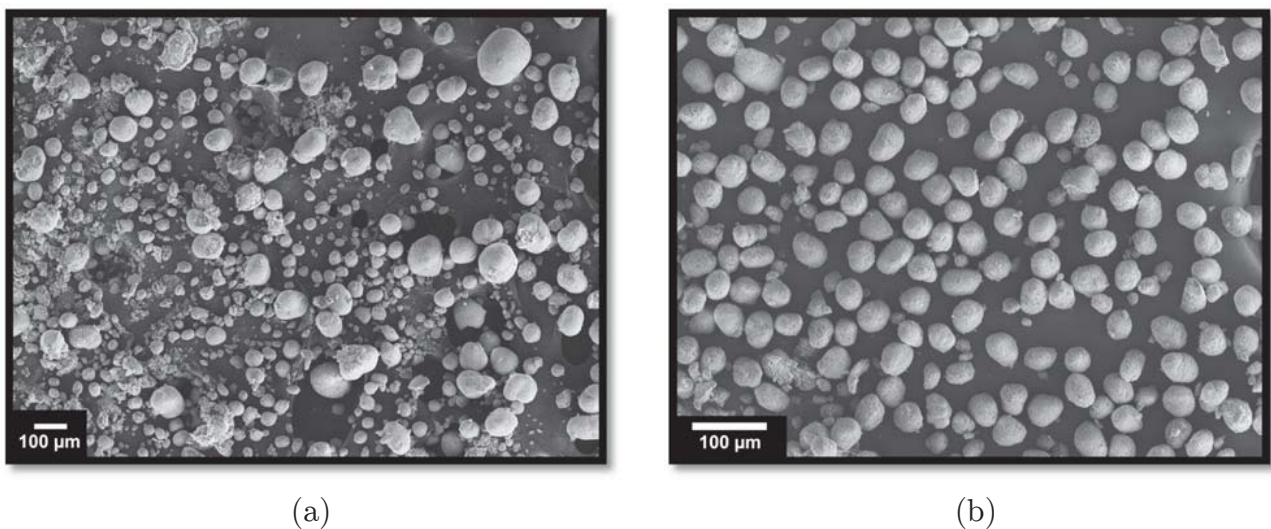


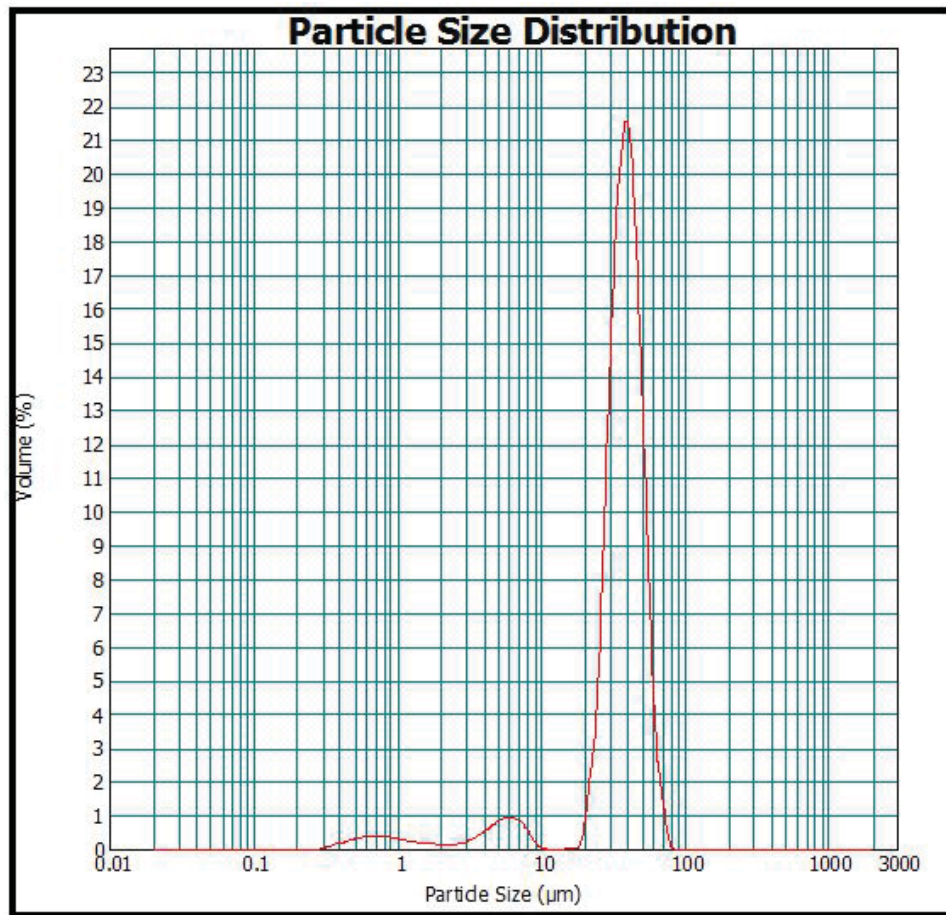
FIGURE 3.7 – Structure en « cortex » des granules de MgO

a) Microphotographie d'oolites en lumière polarisée (Permien tardif – Israël) [109]. b) Section d'un granule MgO obtenue par microtomographie X. Taille de pixel : 0,52 × 0,52 µm.

b) Tri des granules

La phase de tri se déroule de la façon suivante : différents tamis emboîtés par ordre de taille de maille décroissante (allant de 200 à 38 µm) sont préparés. La poudre est versée dans le tamis supérieur de la colonne. Le tamisage est facilité par une table vibrante motorisée permettant le réglage de la vibration en amplitude et en intensité. La gamme de diamètres de granules sélectionnée se situe entre 40 et 38 µm. La distribution de la taille des granules a été contrôlée par MEB (Fig. 3.8b) et granulométrie laser (Fig. 3.8c). La gamme 38-40 µm a été choisie car il était possible d'obtenir une fenêtre de tri très resserrée grâce à l'utilisation de deux tamis dont les mailles mesurent 38 et 40 µm. Cette gamme permet également de répartir un très grand nombre d'inclusions dans des volumes de BST compatibles avec le champ de vue des acquisitions microtomographiques.





(c)

FIGURE 3.8 – Effet du tamisage sur les granules de MgO.

a) Granules non tamisés. b) Granules tamisées dans la fraction $38 < \text{MgO} < 40 \mu\text{m}$. c) Courbe de granulométrie laser obtenue sur la fraction triée.

c) Procédure de mélange BST-MgO

Les poudres de BST et de MgO sont préparées dans des piluliers distincts selon les proportions massiques souhaitées : 4 % et 20 % massique de MgO. La poudre de BST qui constituera la matrice est d'abord versée dans un mortier en agate. Les granules de MgO sont ensuite ajoutées. Le mélange s'effectue à la main pendant une quinzaine de minutes à l'aide d'un pilon en agate, sans appuyer pour éviter de casser les granules de MgO. Le résultat de cette première étape sera désigné par la suite comme la microstructure initiale (Fig. 3.9).

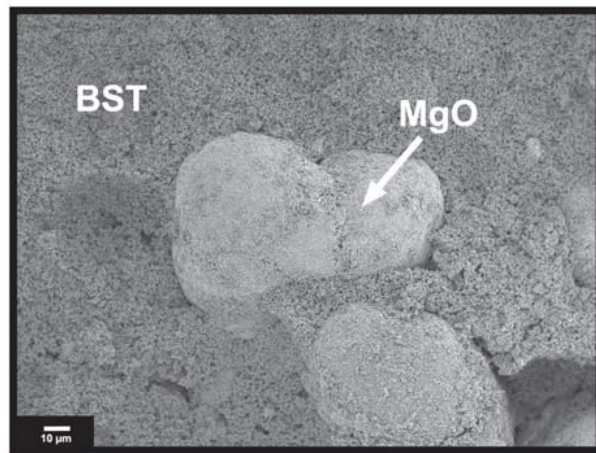


FIGURE 3.9 – Micrographie MEB de la microstructure initiale du composite BST-MgO.

3.3. La microstructure initiale : étude avant frittage par SPS du composite BST-MgO

Nous avons vu que la microstructure initiale désigne le mélange, sous forme de poudre, du BST avec les granules de MgO. La procédure employée va fortement influencer l'arrangement final de notre composite après frittage et donc les propriétés résultantes :

- Si le mélange n'est pas réalisé avec le même mode opératoire et n'est pas homogène, la microstructure initiale risque de présenter des agglomérats de MgO ce qui ne permettra pas d'obtenir un matériau homogène, et créera des problèmes de reproductibilité.
- Si le mélange est trop intense, il peut détruire les granules et donc l'architecture finale visée. A titre d'exemple, un broyage intensif par mécanosynthèse conduit à la destruction des granules (Fig. 3.10).

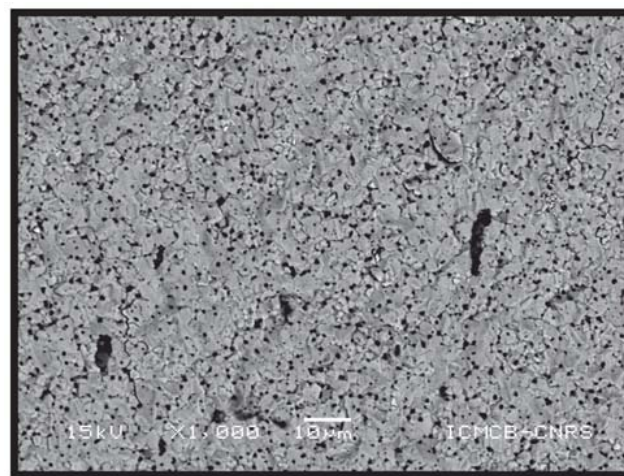


FIGURE 3.10 – Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'un composite BST-MgO fritté par SPS après que les poudres aient été mélangées et broyées par mécanosynthèse.

Les particules de MgO apparaissent en noir.

Pour optimiser l'architecture finale des composites, il est primordial de pouvoir caractériser la microstructure initiale au stade *pré-frittage*. Dans ce dessein, une méthode d'imprégnation a été développée pour consolider le mélange et assurer qu'il ne soit pas perturbé lors des manipulations et de la préparation des échantillons. Elle est réalisée par dépôt de PMMA comme décrite dans le chapitre 2 (partie 2.3.2c). Le PMMA a été remplacé lors des dernières acquisitions microtomographiques par une résine adhésive. Les matériaux imprégnés ont été caractérisés par imagerie 2D (MEB) et 3D (microtomographie). Les résultats obtenus concernent les échantillons réalisés avec la poudre commerciale $B_6S_4T_{Pikem}50$ dans laquelle 4 % massique de MgO sont dispersés (ce qui correspond à une fraction volumique théorique de 7,96 %), et ceux réalisés avec des poudres $B_6S_4T_{icmb}200$ et $B_{65}S_{35}T_{icmb}200$. Pour cette dernière, la proportion massique de MgO varie de 4 à 20 % (les fractions volumiques de MgO étant respectivement de 8,01 et 30,33 %).

3.3.1. Caractérisations par microscopie électronique à balayage

L'échantillon imprégné de PMMA ($B_6S_4T_{Pikem}50$) est placé dans une enrobeuse thermique. Une résine phénolique conductrice est versée autour de l'échantillon puis portée à une température de 170 °C. Une force de 9 kN est appliquée. Le bloc obtenu contient l'échantillon. Il est ensuite poli à l'eau à l'aide d'un drap de polissage en SiC. Les images MEB réalisées sur les sections polies montrent que le mélange préserve la morphologie des granules de MgO (Fig. 3.11). L'hétérogénéité de la microstructure interne des granules observée par microtomographie est confirmée en 2D. La matrice apparaît également inhomogène, avec des zones plus denses. La présence de fissures est liée à la phase de polissage, l'imprégnation ne générant qu'une très légère contrainte mécanique sur l'échantillon.

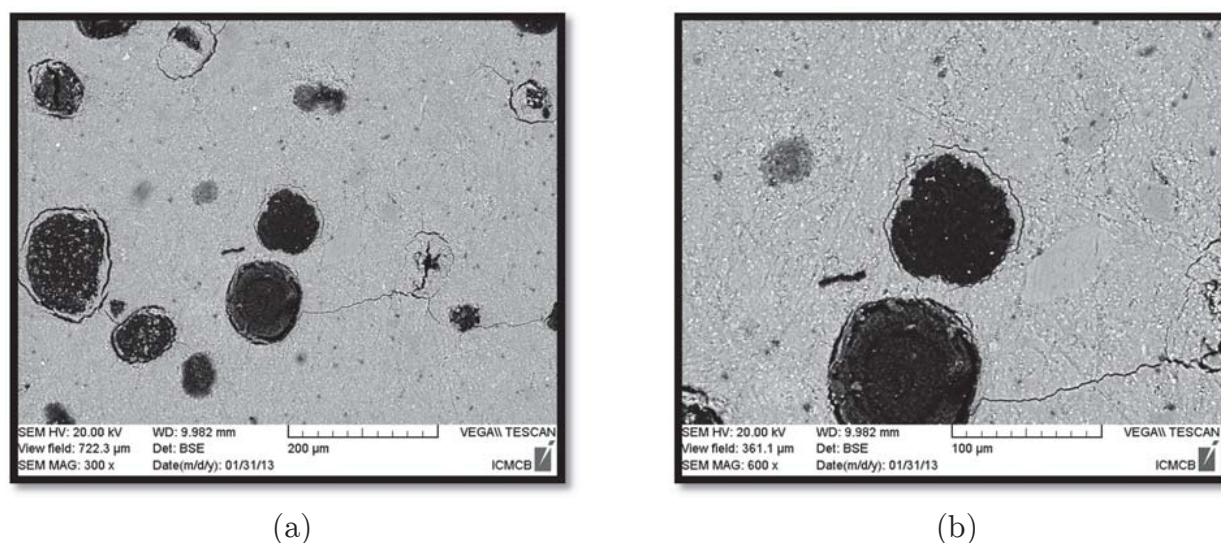


FIGURE 3.11 – Observation de la microstructure initiale du mélange $B_6S_4T_{Pikem}50 + MgO$ imprégné par PMMA en imagerie MEB par électrons rétrodiffusés (les granules de MgO apparaissent en noir).

3.3.2. Caractérisations par microtomographie X

Deux campagnes d'acquisitions ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne ID19. La première concerne les microstructures initiales $B_6S_4T_{Pikem}50 + MgO$ et $B_6S_4T_{icmb}200 + MgO$. Les conditions d'acquisition sont : un faisceau monochromatique, une énergie de 40 keV et une taille de pixel de $0,52 \mu m \times 0,52 \mu m$. La seconde campagne concerne les échantillons $B_{65}S_{35}T_{icmb}$. Elle est réalisée avec un faisceau rose, une énergie de 37 keV et une taille de pixels de $0,28 \mu m \times 0,28 \mu m$. Les images produites ont une taille de 2048^3 pixels et sont codées en réels 32-bits, donnant environ 33 Go d'occupation sur le disque par image.

3.3.2.1. Composites $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3 + MgO$ (4 % massique)

Les premières observations réalisées par MEB sur la section polie sont confirmées par la microtomographie X (Fig. 3.12). Les granules ne sont pas endommagées. Les fissures sont nettement moins présentes, particulièrement autour des granules de MgO confirmant que l'imprégnation réalisée ne perturbe que peu la structure du mélange et que la préparation pour le MEB impose des contraintes plus importantes. Concernant la matrice, les tailles de pixels utilisées ($0,52 \mu m$ et $0,28 \mu m$) ne permettent pas de discerner les grains, mais les différentes variations des niveaux de gris peuvent donner une idée de la compaction initiale de la poudre. Ainsi pour une même composition, si la matrice présente des zones plus claires cela signifie qu'elle est moins poreuse, et donc plus compacte.

La poudre de $B_6S_4T_{Pikem}50$ (Fig. 3.12a et b), montre un aspect hétérogène. En raison de sa faible granulométrie, elle tend à s'agglomérer plus facilement. Ainsi certaines zones présentent des niveaux de gris plus élevés. De la porosité est visible dans la matrice. Concernant les inclusions, elles sont distribuées de façon homogène dans tout le volume.

Pour le $B_6S_4T_{icmb}200$ (Fig 3.12c et d), la matrice présente des agglomérats de poudres de plus grande tailles (niveaux de gris clairs), donnant encore une fois un aspect très hétérogène. La distribution des MgO semble en être modifiée : un plus grand nombre de granules sont regroupées au niveau des limites de ces zones plus denses. Cette hétérogénéité de la matrice est pour le moins étonnante compte tenu des caractéristiques de la poudre de départ. Le caractère polydisperse de la poudre a pu contribuer à une agglomération des grains les plus petits au cours du mélange. La présence de fissures dont les limites sont contenues au sein des différents *blocs* formés ainsi que l'agglomération des granules attestent d'une individualisation des ces mêmes structures. L'influence de cette structuration sur la céramique finale sera à prendre en compte.

En ce qui concerne le $B_{65}S_{35}T_{icmb}200$ (Fig. 3.12e), les granules de MgO ont été triées (granulométrie comprise entre 38 et $40 \mu m$). Les résultats obtenus ne sont exploitables que

du point de vue de la distribution spatiale des MgO. En effet, l'échantillon n'a pas été imprégné dans du PMMA mais dans une résine qui se liquéfie à 120 °C et retrouve son état solide à température ambiante (CrystalBondTM). Sous l'effet de l'intensité élevée du flux de photons en faisceau rose (conditions d'acquisition pour cet échantillon), la résine a subi une élévation locale de la température, conduisant à des déplacements de quelques micromètres. Cela se traduit sur les images reconstruites par des effets de flou. Néanmoins, la matrice ainsi que la distribution spatiale des MgO semble plus homogène que pour la composition précédente. La porosité que l'on peut observer dans la matrice est directement liée à la préparation. Compte-tenu de la qualité des images produites, la segmentation des granules s'est révélée trop hasardeuse et n'apporte pas d'informations supplémentaires.

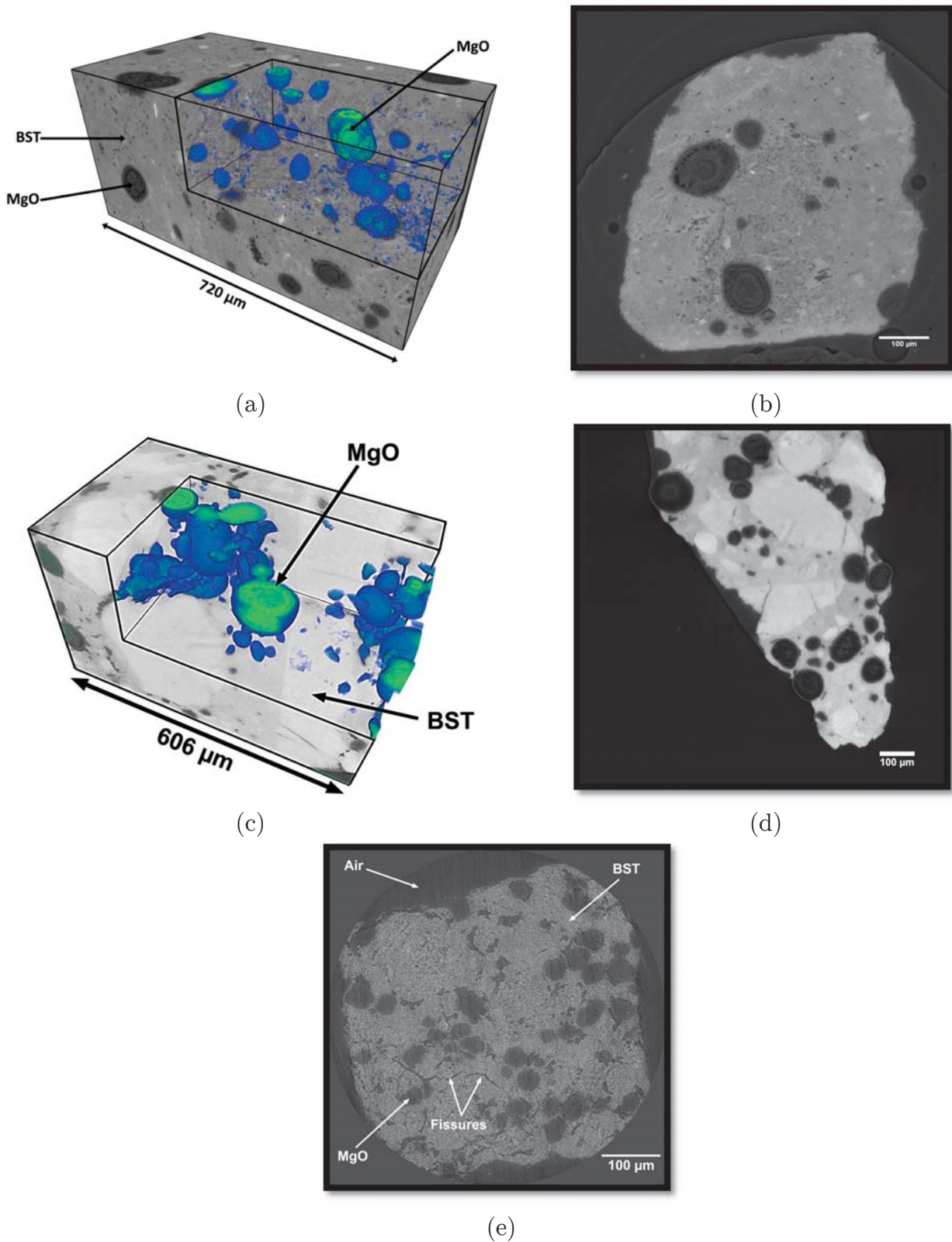


FIGURE 3.12 – Images microtomographiques de BST 60/40 + 4 % de MgO

a) Rendu volumique 3D d'un sous volume du $B_6S_4T_{Pikem50}$ (taille de pixel : 0,52 μm). b) Section correspondante. c) Rendu volumique 3D d'un sous volume du $B_6S_4T_{icmb200}$ (taille de pixel : 0,52 $\mu m \times 0,52 \mu m$). d) Section correspondante. e) Section de l'échantillon $B_{65}S_{35}T_{icmb200}$ (taille de pixel : 0,28 $\mu m \times 0,28 \mu m$).

3.3.2.2. Composites $B_{65}S_{35}T_{icmb} + MgO$ (20 % massique triés)

La microstructure initiale du $B_{65}S_{35}T_{icmb} + MgO$ 20 % a uniquement été observée par microtomographie. La méthode d'impregnation est identique au $B_{65}S_{35}T_{icmb} + 4\%$ MgO. Par conséquent, les effets du rayonnement sur la résine ont généré les mêmes problèmes. L'augmentation de la fraction massique de MgO rend leur distribution plus inhomogène dans le volume. Des chemins de percolation de MgO sont créés. La matrice est inhomogène, présentant de larges zones dépourvues de granules (Fig. 3.13).

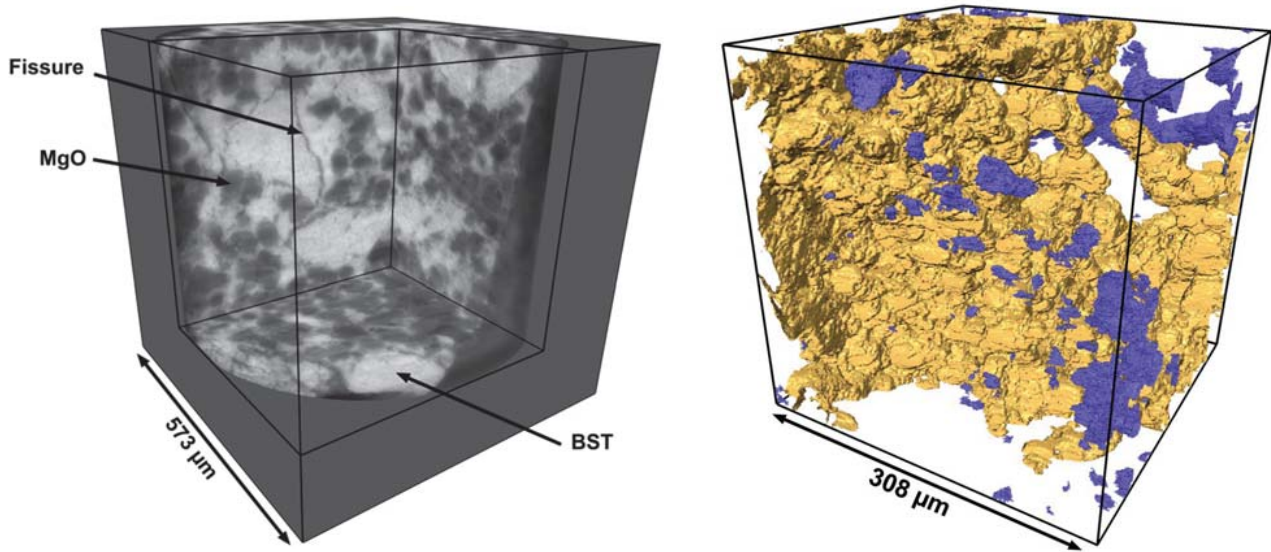


FIGURE 3.13 – Microstructure initiale du $B_{65}S_{35}T_{icmb} + MgO$ (20 % massique) observée par microtomographie X.

a) Multiples sections. b) Rendu volumique du chemin de percolation des MgO (en jaune) et des composantes de MgO non-percolantes (en violet).

Discussion

Lors de l'élaboration de la microstructure initiale, les paramètres importants à contrôler pour l'architecture finale du composite sont liés à l'homogénéité de ses constituants : la matrice et la répartition dans tout le volume (couplé au contrôle de la granulométrie) des inclusions. Il est relativement difficile d'évaluer la distribution spatiale et la morphologie des granules de MgO par imagerie MEB car elle ne peut être réalisée que sur la surface d'une fracture ou d'une section polie. Les images de microtomographie ont permis d'évaluer la qualité du mélange en particulier en mettant en évidence pour plusieurs échantillons l'existence d'agglomérats compacts au sein de la poudre de BST. Ces agglomérats créent des zones d'exclusion pour les granules de MgO qui se retrouvent concentrées dans le reste de la poudre BST où, pour les fractions massiques élevées, le seuil de percolation peut être atteint (Fig. 3.13). Les facteurs causant l'hétérogénéité ne sont pas

clairement établis : quelle est l'influence de la granulométrie de la poudre de départ ? L'homogénéité même de la microstructure initiale (agglomération) est-elle influencée par la méthode manuelle de mélange utilisée ? La caractérisation des microstructures finales devrait permettre de répondre à ces interrogations.

Le mélange des poudres de BST/MgO a été effectué à la main. C'est une étape importante pour l'optimisation et la reproductibilité. Pour le réaliser, plusieurs opérateurs se sont succédés au cours de cette thèse en respectant le protocole établi. Pour aller plus loin, une approche par modélisation en éléments discrets (DEM – Discrete Element Method) [110,111] a été tentée pour évaluer le degré de reproductibilité (Fig. 3.14). Les premiers résultats obtenus n'ont pas permis de rendre compte des dimensions caractéristiques du système (tailles des grains des deux poudres), mais ils jettent les bases d'une étude plus approfondie à mener sur le sujet. D'autres recherches peuvent aussi être conduites sur l'utilisation de mélangeurs automatiques : ils devraient assurer une meilleure reproductibilité si l'on considère que leurs cycles de mélanges sont identiques.

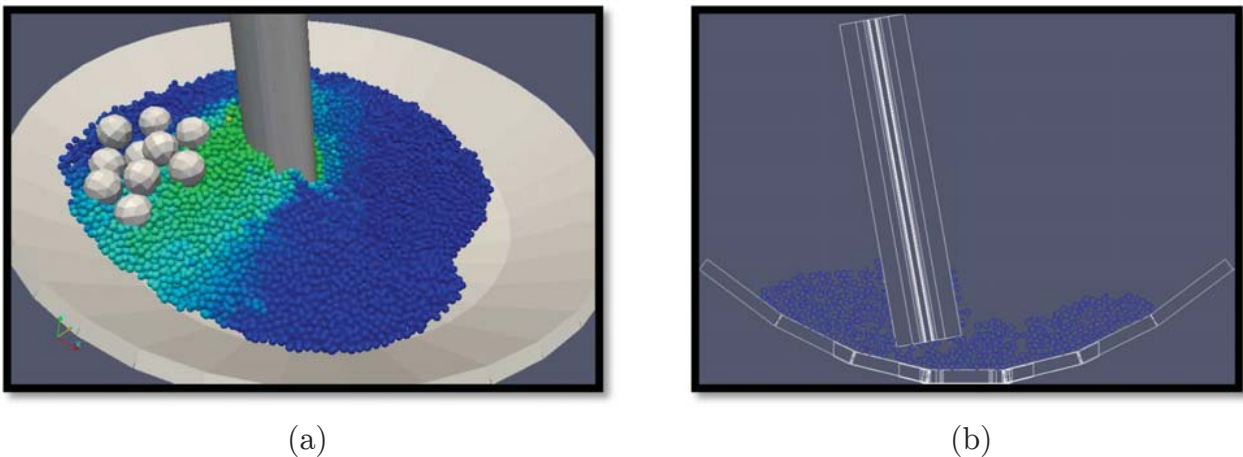


FIGURE 3.14 – Modélisation par éléments discrets du mélange manuel des poudres de BST et MgO dans un mortier.

a) L'expérience modélisée. b) Coupe verticale montrant la distribution de la matière après un tour de pilon.

Pour obtenir des composites plus homogènes, il est également possible de jouer sur les tailles des granules de MgO et sur leur distribution. Une procédure de tri a été mise en place pour extraire la fraction granulométrique comprise entre 38 et 40 μm . Les premiers composites élaborés avec les poudres commerciales Pi-Kem possèdent systématiquement des MgO non-triés. Des composites triés et non-triés ont été réalisés sur les poudres $\text{B}_6\text{S}_4\text{T}_{\text{icmb}}200$. Ils pourront être comparés sans interférence de la matrice : la section 3.5.1.3 montre l'influence du tri des granules sur les propriétés des matériaux produits.

3.4. La microstructure finale : Etude après frittage par SPS du composite BST-MgO

Le tableau 3.1 présente un récapitulatif des échantillons sélectionnés.

Dénomination	Composition	% massique (MgO)	Tri des granules	Calcination préalable des granules
AD073	B ₆ S ₄ T _{Pikem} 50	4	Non	Non
AM509	B ₆ S ₄ T _{icmcb} 2000	4	Non	Non
AM507	B ₆ S ₄ T _{icmcb} 2000	4	Oui	Non
AN567	B ₆ S ₃₅ T _{icmcb} 200	4	Oui	Non
AN568	B ₆ S ₃₅ T _{icmcb} 200	20	Oui	Non
AQ077	B ₆ S ₃₅ T _{icmcb} 200	4	Oui	Oui

TABLEAU 3.1 – Liste des échantillons sélectionnés dans le cadre de cette thèse.

3.4.1. Caractérisation de l'architecture du composite B₆S₄T_{Pikem}50 + MgO (4 % massique non triés)

Les échantillons frittés par SPS font partis des premiers matériaux décrits dans [26] . Ils ont été cassés au mortier et les fractures ont été observées par microscopie électronique à balayage (Fig. 3.15). Identifiés par analyse chimique, les MgO (non-triés) apparaissent en électrons rétrodiffusés comme des îlots ellipsoïdaux de faible épaisseur. Ils sont répartis de façon homogène sur toute la fracture, confirmant les observations faites par tomographie sur la microstructure initiale. Ces inclusions sont constituées de petits grains (entre 200 nm et 1 µm) et sont très bien densifiées même à une température de 1200 °C [112]. La matrice se montre très hétérogène avec une distribution de taille de grains bimodale : de larges grains (quelques micromètres) forment le *squelette* de la matrice, tandis qu'à proximité des inclusions de MgO les grains de BST sont plus petits (< 1 µm). Pour plus de clarté, un calque superposé à l'image MEB en grand champ permet de se rendre compte de la répartition 2D des grains de la matrice (Fig 3.15b).

Chung et al., [26] ont attribué la dualité de la microstructure de la matrice à un frittage différentiel lié à la présence des MgO. La croissance des grains de BST est limitée au voisinage des inclusions de MgO. Dans les zones dépourvues de granules de MgO, ils ont pu croître de façon analogue à ceux obtenus lors du frittage par SPS du même BST sans MgO (Fig 3.15a et d). De plus, la présence d'une matrice hétérogène constituée de grains agglomérés dès la microstructure initiale conduit à une croissance granulaire plus rapide. En optant pour une poudre de BST moins fine (comme celles synthétisées au laboratoire), ces effets devraient être limités.

L'utilisation du SPS permet d'obtenir des composites fortement densifiés (> 97 %, évaluée par mesures géométriques) et ces premières images montrent que la pression uniaxiale de 50 MPa appliquée durant le frittage conduit à une même déformation de toutes

les granules de MgO qui deviennent ellipsoïdaux : le plus grand axe de l'ellipsoïde étant perpendiculaire à la direction de la pression uniaxiale. Il offre aussi la possibilité d'obtenir une excellente qualité des interfaces. Elles sont nettes, sans interdiffusions chimiques entre les constituants et dépourvues de fissures.

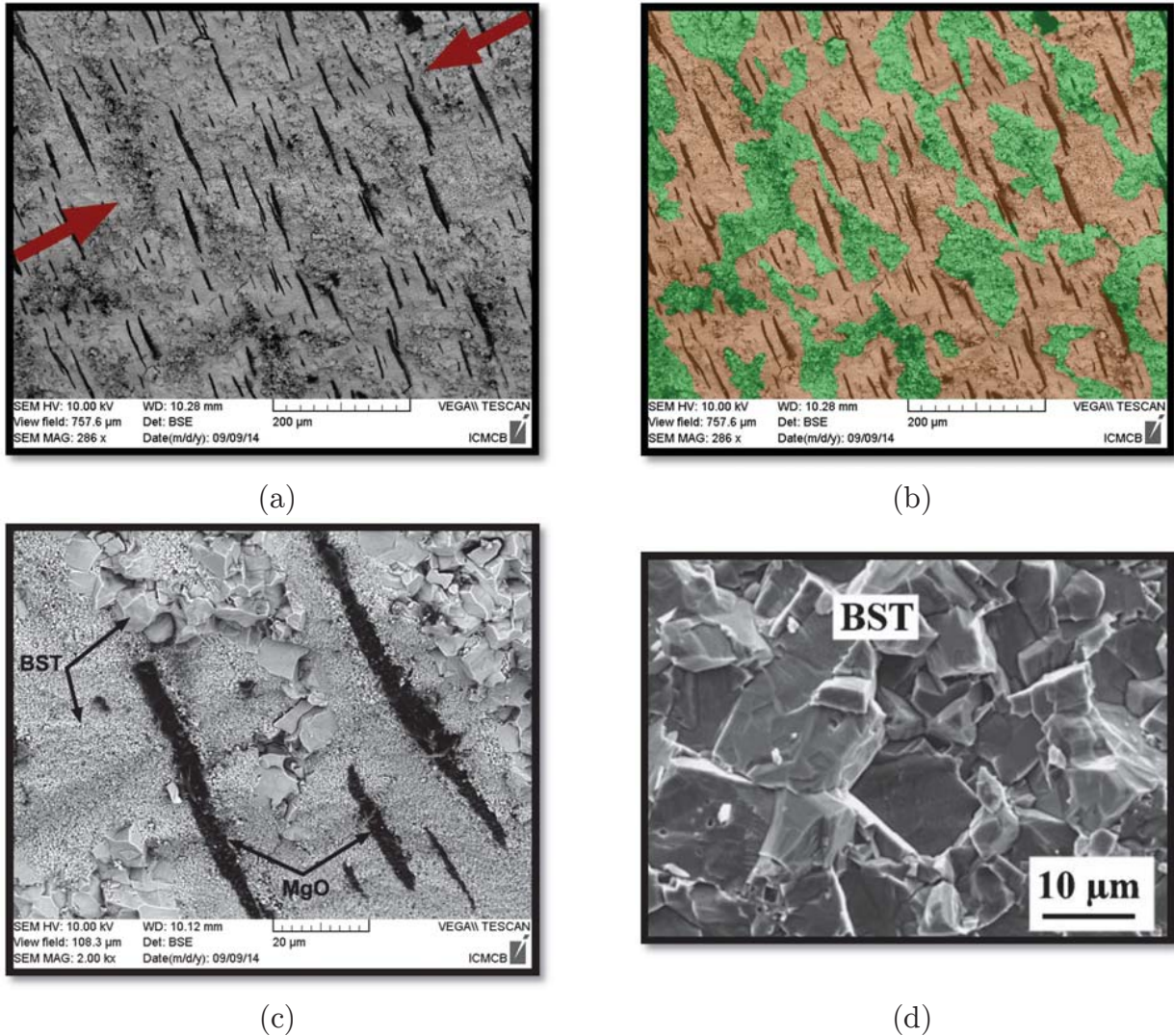


FIGURE 3.15 – Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés sur fracture du composite $B_6S_4T_{Pikem50} + MgO\ 4\ \%$ (AD073).

- a) et b) Image du composite et superposition d'un calque délimitant les zones à gros grains (en vert) et les zones à petits grains (en orange). La pression est appliquée dans la direction des flèches rouges. c) Grossissement d'une zone. d) BST sans MgO fritté par SPS (électrons secondaires, d'après [26]).

L'observation d'une section microtomographique montre que la répartition des inclusions est conforme à celle rencontrée sur les images MEB. La distinction des grains de BST n'est pas possible en tomographie X par transmission car la composition chimique est uniforme et la porosité intergranulaire très faible (Fig. 3.16a). Les images 3D obtenues ont permis de nous renseigner sur l'agencement spatial ainsi que sur la morphologie 3D des inclusions. L'histogramme en niveaux de gris de l'image est bimodal et présente un large plateau (Fig. 3.16d). Après quelques traitements basiques pour supprimer le bruit inhérent

à l'acquisition (filtrage médian, diffusion anisotrope), les granules de MgO peuvent être facilement isolés de la matrice, confirmant que les interfaces inclusions / matrice sont bien définies : ainsi, ce qui apparaît comme des ellipses sur les images 2D sont en réalité des disques de faible épaisseur (Fig. 3.16b et c). Nous verrons ultérieurement que l'étape de segmentation est primordiale pour le calcul de la permittivité effective, les simulations étant effectuées sur des images binarisées. La morphologie générée peut être directement corrélée à l'emploi du SPS puisque la seule contrainte appliquée sur les granules pour architecturer la microstructure est la pression uniaxiale. Cela sous-entend également que les granules de MgO présentent un haut pouvoir de déformation sous contrainte.

Le plan d'anisotropie géométrique est clairement visible en 3D et est confirmé par autocorrélation [113] : la pression est appliquée uniformément dans l'ensemble du volume visualisé (Fig. 3.17).

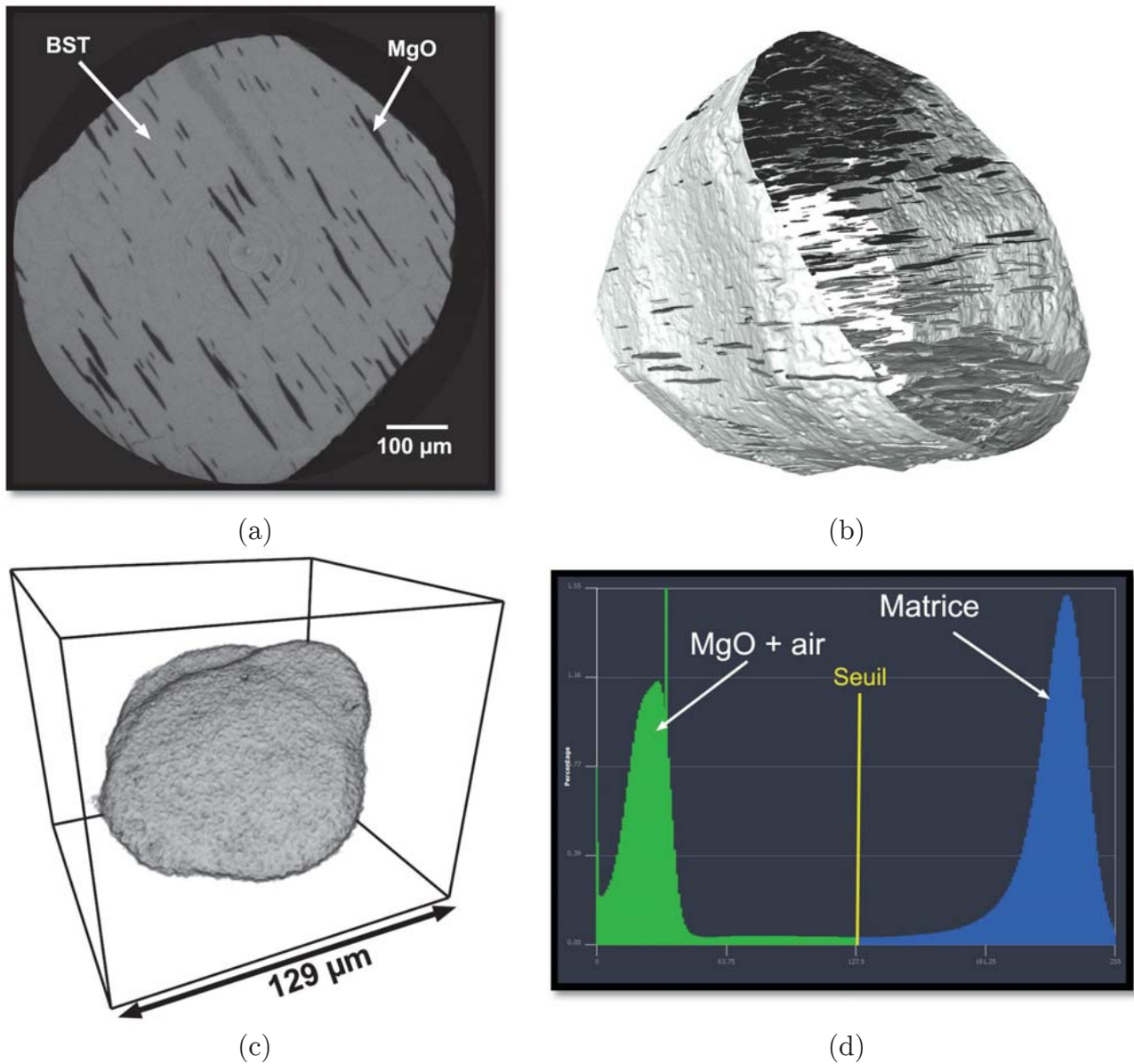


FIGURE 3.16 - Visualisation 3D par microtomographie X du composite $B_6S_4T_{Pikem50} + MgO$ 4 % (AD073).

a) Section tomographique. La matrice est représentée en gris et les inclusions de MgO en noirs. b) Rendu surfacique du volume reconstruit. La matrice est transparente et les inclusions sont des disques de faible épaisseur. c) Détail d'une inclusion. d) Histogramme en niveau de gris (8-bits) du volume reconstruit.

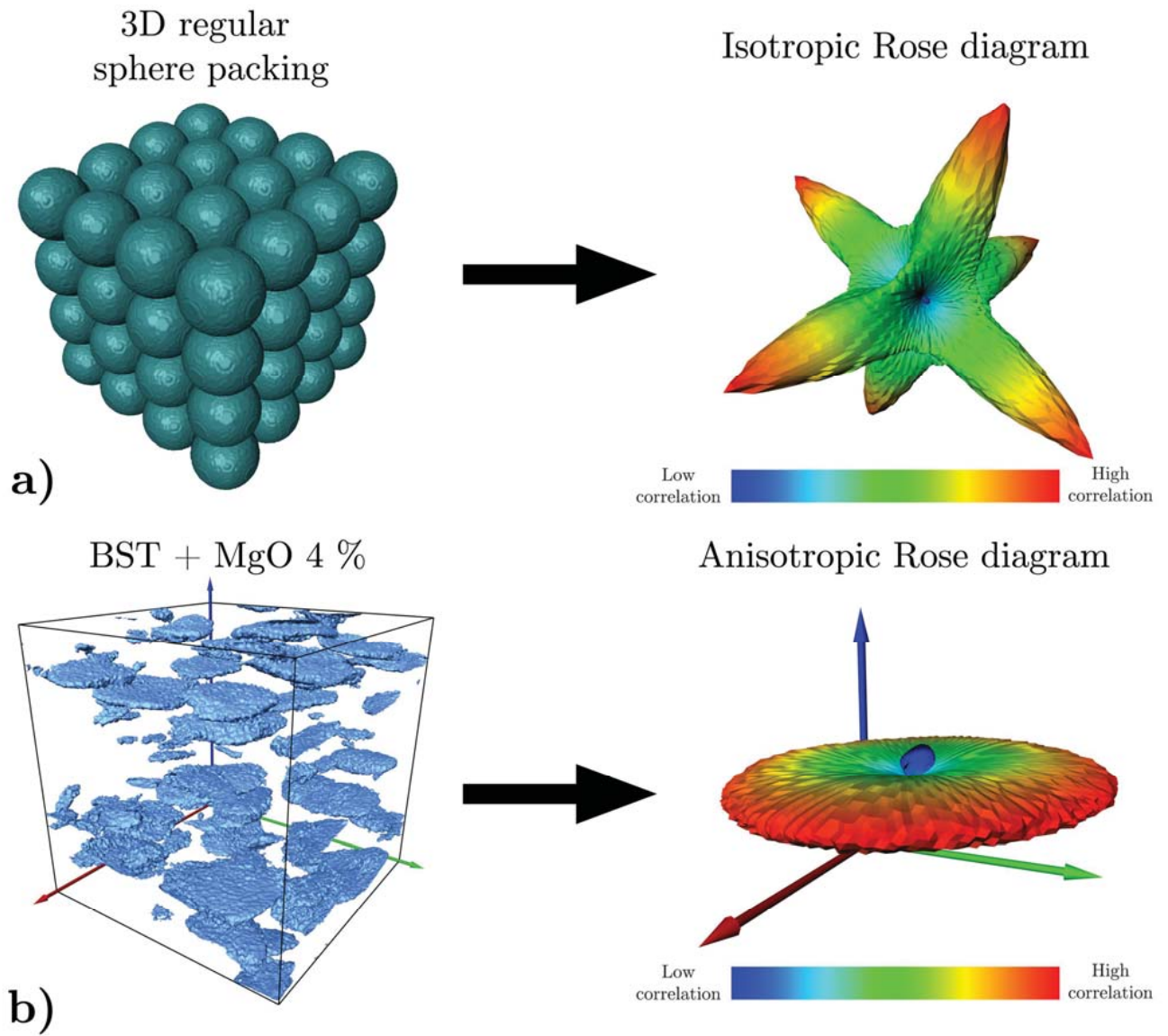
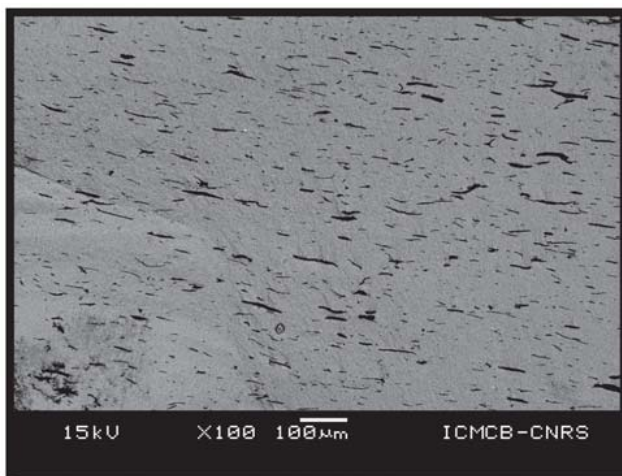


FIGURE 3.17 – Description de l'anisotropie géométrique en utilisant la fonction d'autocorrélation 3D [113] et sa visualisation au moyen d'un diagramme de Rose [114].

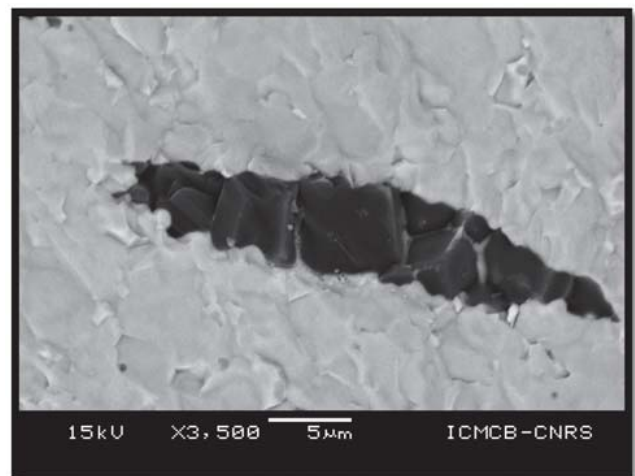
3.4.2. Caractérisation de l'architecture du composite $B_6S_4T_{icmb} + 4\%$ massique de MgO (triés et non triés)

Les images de microscopie acquises sur les fractures montrent que le comportement mécanique des inclusions de MgO est reproductible même en changeant la matrice (Fig. 3.18). Les inclusions apparaissent à nouveau sous la forme d'ellipsoïdes en 2D. Les grains constituant les inclusions sont plus gros (de 2 à 5 μm). La matrice se révèle cette fois ci très homogène avec un diamètre de grains de l'ordre de 1 à 2 μm (Fig. 3.18e). Comparativement au frittage SPS du même BST sans MgO, la croissance des grains de la matrice dans le composite est plus limitée (Fig. 3.18f). Les grains de la matrice au voisinage des inclusions n'ont pas une croissance limitée comme observé dans le cas du $B_6S_4T_{Pikem50}$.

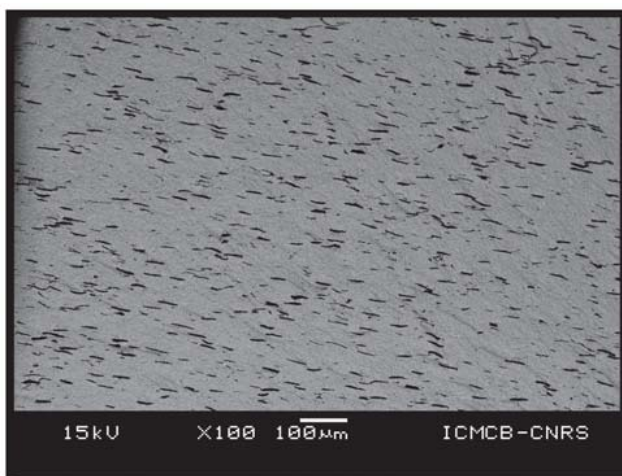
Les interfaces entre les deux phases sont très nettes, dépourvues de fissures. Les densités obtenues sur cette série sont à nouveau élevées ($> 97\%$). Le fait de trier ou non les granules n'engendre pas de changement particulier au niveau de la microstructure, mais apporte une homogénéité visuelle flagrante. Nous verrons notamment dans la partie 3.4 l'influence que le tri des granules peut avoir sur les propriétés diélectriques.



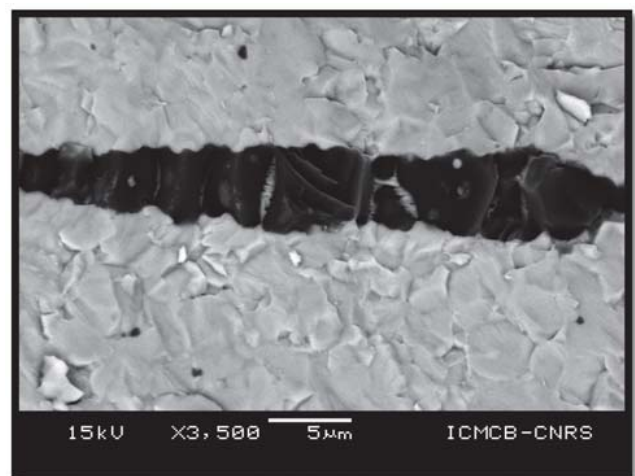
(a)



(b)



(c)



(d)

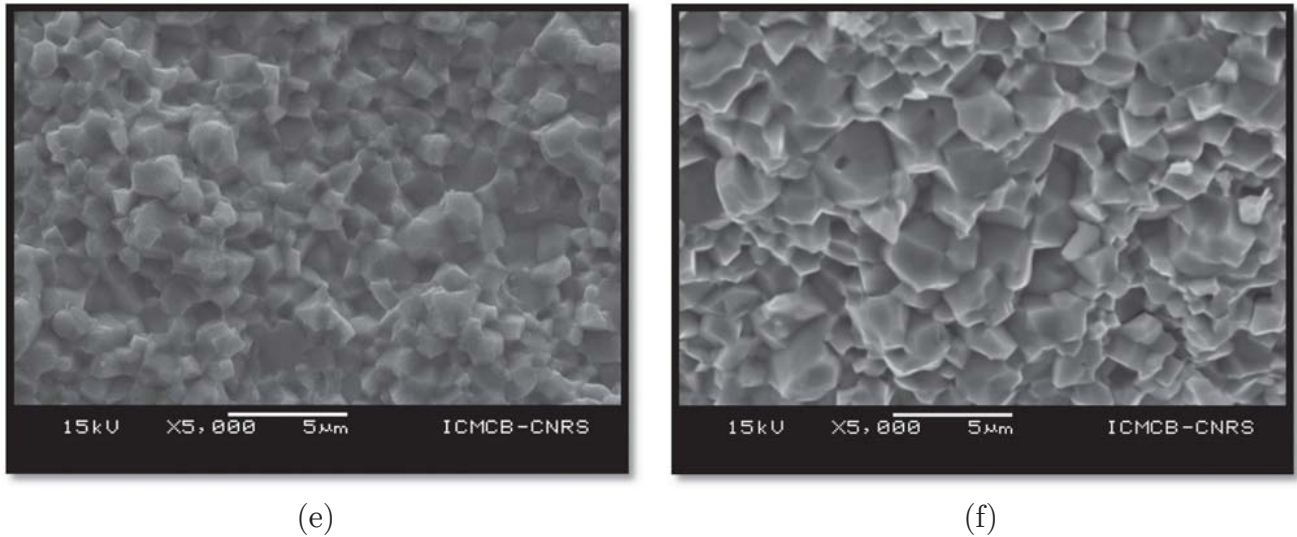


FIGURE 3.18 – Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés (a, b, c et d) et secondaires (e et f) de composites $B_6S_4T_{icmb} + MgO$ 4% massique.

a) Echantillon AM509. Les inclusions de MgO n'ont pas été triés. b) Détail d'une inclusion. c) Echantillon AM507 pour lequel le tri des granules de MgO a été effectué. d) Détail d'une inclusion. e) Détail de la microstructure de la matrice des composites. Elle est identique pour les deux échantillons. f) Microstructure de la matrice du BST sans MgO frittée par SPS dans les mêmes conditions.

Pour les acquisitions microtomographiques, un carottage diamant a été réalisé sur l'échantillon AM507 puis la carotte extraite placée dans un capillaire en verre et maintenue par de la colle époxy (cf. 2.3.2c). Les premières images obtenues sur ce matériau proviennent d'un microtomographe de laboratoire Zeiss Xradia Versa. La taille de pixel est de $0,40 \mu m \times 0,40 \mu m$ (Fig. 3.19a). Le même échantillon a ensuite été imagé à l'ESRF à une résolution plus importante (taille de pixel de $0,28 \mu m \times 0,28 \mu m$) (Fig. 3.19b). La figure 3.19c permet de se rendre compte des champs de vues considérés en tomographie par rapport à l'image MEB de référence : les zones explorées sont suffisamment grandes pour être considérées comme représentatives du matériau. On retrouve sur les sections tomographiques les mêmes caractéristiques que sur les images MEB : une homogénéité de la matrice, des inclusions bien dispersées dans tout le volume et des interfaces nettes. L'anisotropie géométrique est encore une fois clairement évidente. Il est intéressant de noter que les niveaux de bruits dans ces images sont plus élevés que pour les images 3D obtenues sur le composite $B_6S_4T_{Pikem200}$, l'acquisition ayant été réalisée en tomographie locale. La fraction volumique de MgO est de 7,84 % pour la valeur seuil choisie.

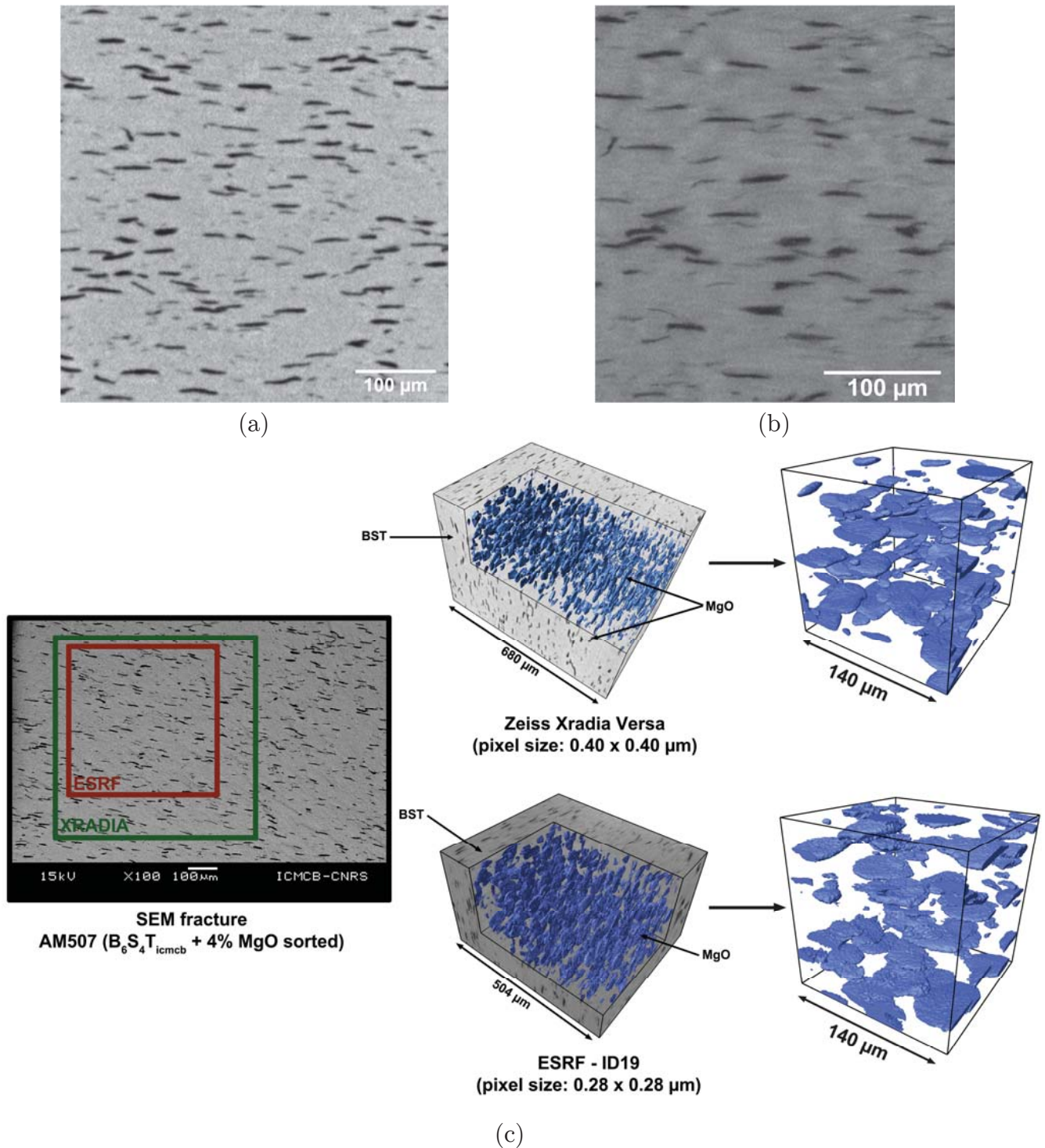


FIGURE 3.19 – Visualisation par microtomographie X du composite $B_6S_4T_{icmb} + MgO$ (4 % massique trié).

a) Section obtenue avec un appareil de laboratoire (Zeiss Xradia Versa). b) Section obtenue au synchrotron (ESRF – ID19). c) Correspondance entre le champ de vue utilisé au MEB et la dimension des volumes acquis en tomographie.

3.4.3. Caractérisation de l'architecture du composite $B_{65}S_{35}T_{icmb} + MgO$ (4 % massique triés)

Les images de microscopie électronique obtenues sur fracture montrent des résultats similaires au $B_6S_4T_{icmb}$ confirmant la bonne reproductibilité de la méthode malgré un changement de composition de la matrice (Fig. 3.20). La matrice est dense et homogène avec un diamètre de grain autour de 1 μm (Fig. 3.20c). Leur croissance semble à nouveau limitée par la présence des MgO si on se réfère à la taille des grains de la même matrice sans MgO frittée par SPS (Fig. 3.20d). Les granules de MgO sont dispersés aléatoirement dans tout le volume, mais la distribution apparaît moins homogène que pour les composites 60/40 comme le montre les cartes de distances réalisées sur la matrice (Fig. 3.21c et d) : les reliefs positifs correspondent aux espaces dépourvus d'inclusions. Ils sont clairement plus nombreux pour le 65/35. Les inclusions n'apparaissent plus toutes séparées, de nombreux ensembles connectés regroupant plusieurs d'entre elles sont visibles. Concernant leur microstructure, elles sont constituées de grains bien définis d'un diamètre compris entre 3 et 5 μm , ce qui est comparable aux diamètres obtenus pour les inclusions du $B_6S_4T_{icmb}$ (Fig. 3.20b). Les interfaces inclusions / matrice restent une nouvelle fois très propres chimiquement. La densité obtenue reste supérieure à 97 %.

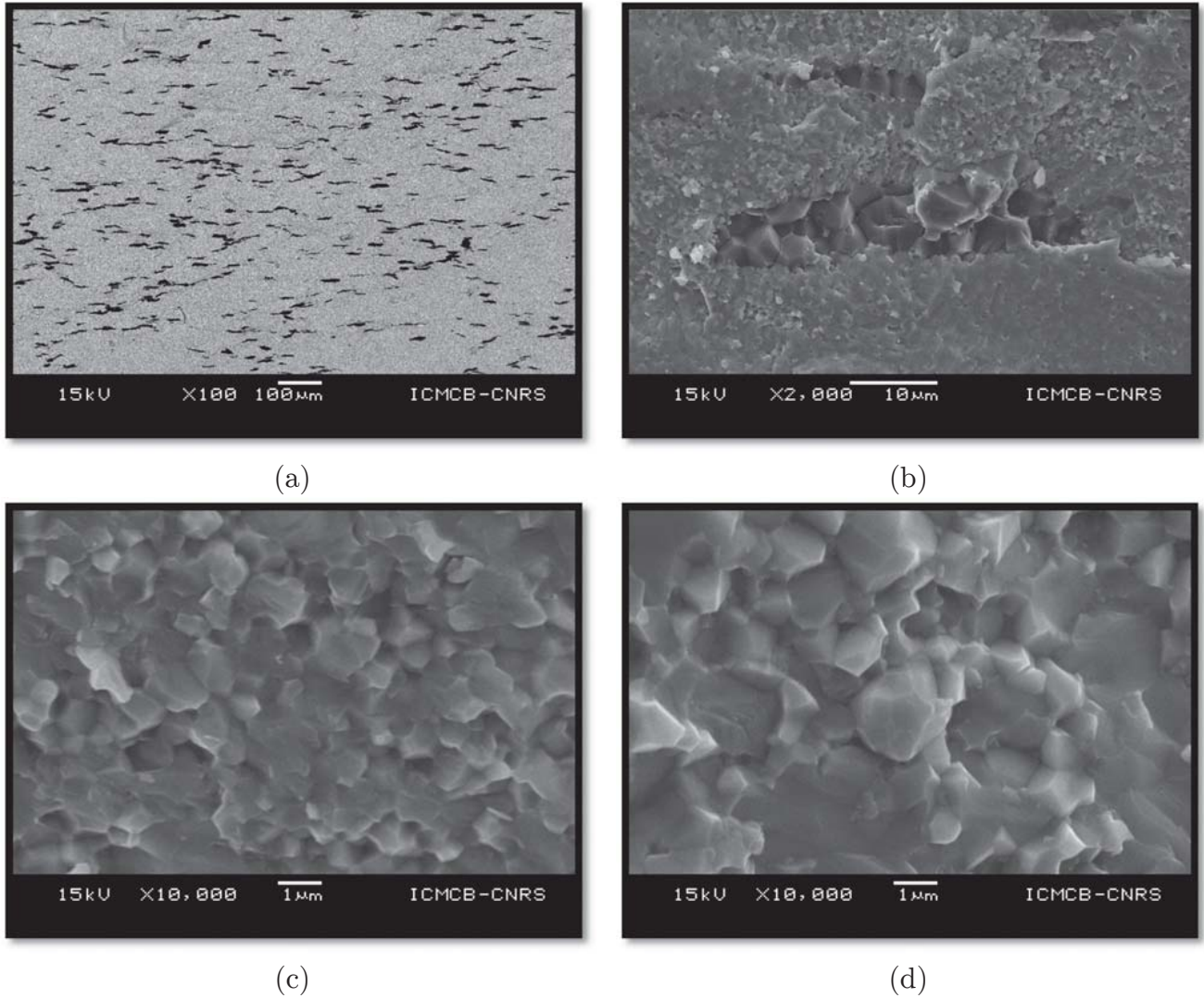


FIGURE 3.20 – Micrographies MEB sur fracture du composite $B_{65}S_{35}T_{icmb} + 4\% \text{ MgO}$ (AN567).

a) Image en électrons rétrodiffusés. Le MgO apparaît en noir. b) Grossissement d'une inclusion de MgO en électrons secondaires. c) Détail de la microstructure de la matrice du composite. d) La microstructure du $B_{65}S_{35}T_{icmb}$ sans inclusions de MgO servant de référence.

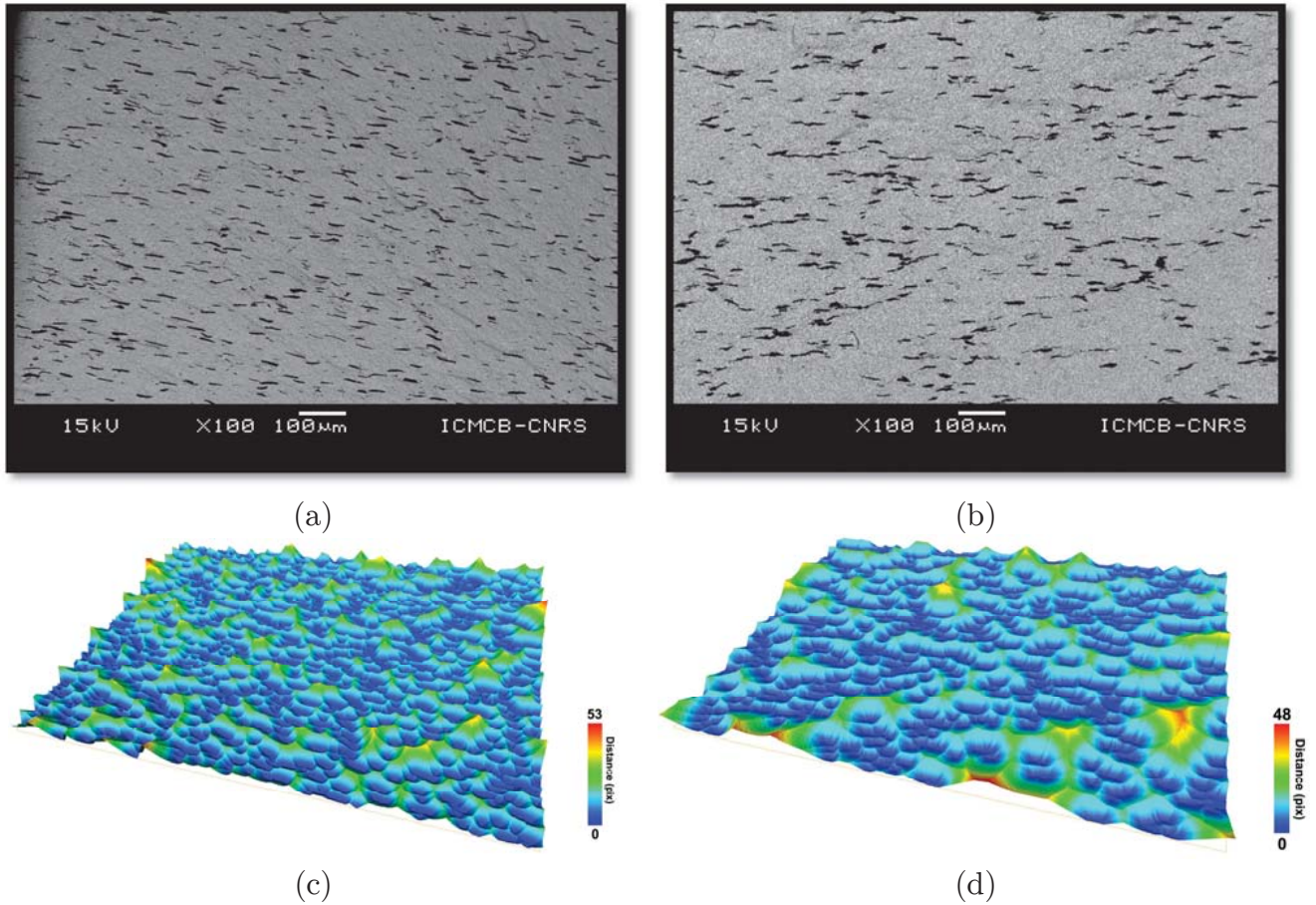


FIGURE 3.21 – Evaluation de la dispersion des inclusions de MgO.

a) et c) $B_6S_4T_{icmb} + MgO$ 4 % et carte de distance associée (AM507). b) et d) $B_{65}S_{35}T_{icmb} + MgO$ 4 % et carte de distance correspondante (AN567).

Pour cet échantillon il semble assez difficile à ces résolutions de pouvoir travailler sur un volume représentatif comme en témoigne l'image 3D produite (Fig. 3.22). La matrice possède de larges zones dépourvues de MgO (zones initialement agglomérées lors du mélange) générant des chapelets connectés et non des inclusions individualisées. La qualité du mélange initial peut être en cause. Compte-tenu de la structuration de ce composite, la fraction volumique des MgO n'a pas été évaluée, elle ne serait pas pertinente.

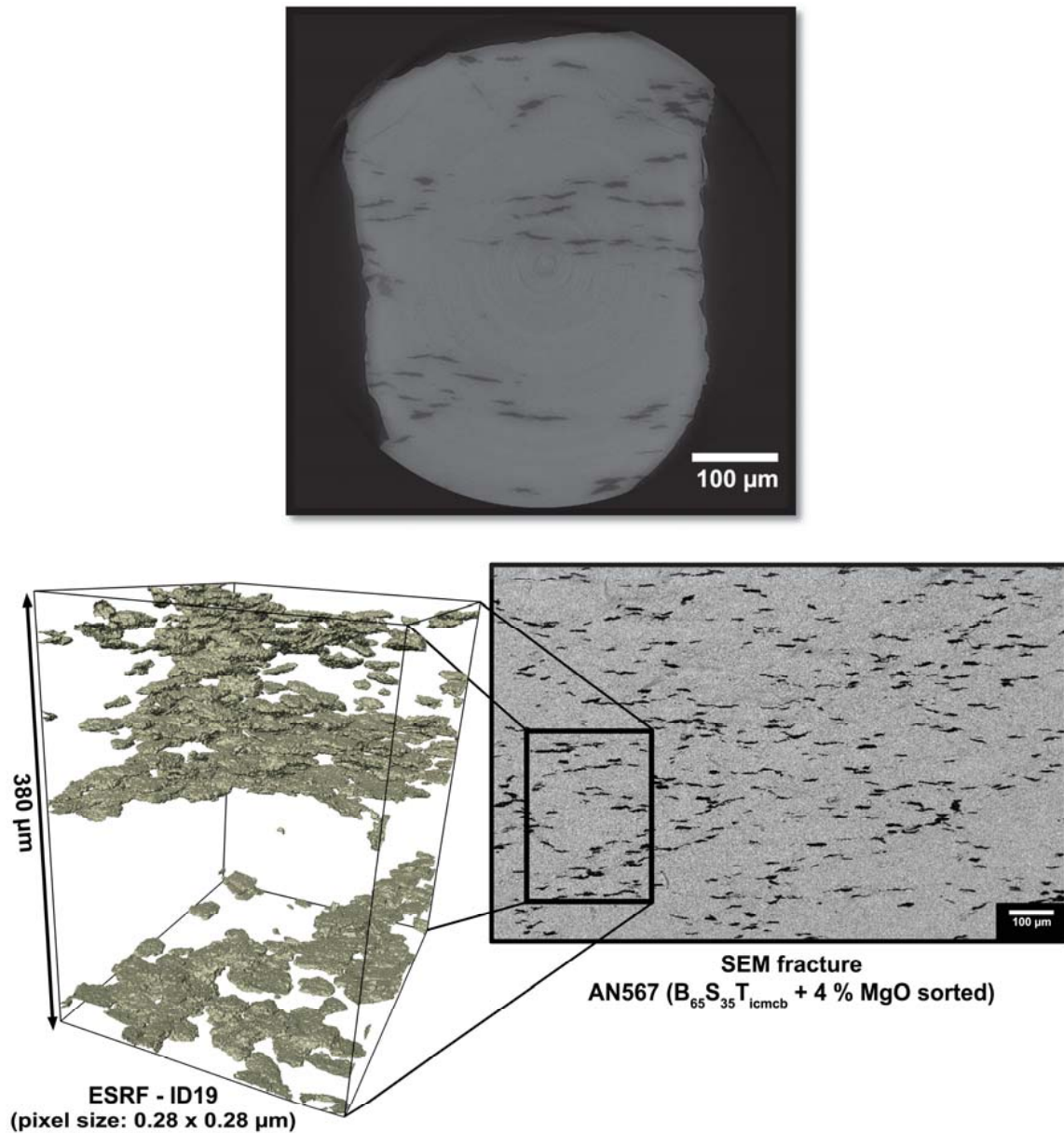


FIGURE 3.22 – Section microtomographique et rendu volumique pour le $\text{B}_{65}\text{S}_{35}\text{T}_{\text{icmb}}$ + 4 % MgO triés.

3.4.4. Caractérisation de l'architecture du composite $\text{B}_{65}\text{S}_{35}\text{T}_{\text{icmb}}$ + MgO (20 % massique triés)

Les images de tomographies de la microstructure initiale du BST + MgO 20 % avaient révélées une distribution complexe des granules. L'importance de la fraction volumique dans un domaine restreint met en place lors du mélange des amas de granules en contact. Après frittage, ces amas perdurent : les images MEB (Fig. 3.22) montrent une importante connectivité des inclusions de MgO déformées sous l'effet de la pression uniaxiale. Les grains de MgO restent à des diamètres de 3 à 5 μm . La variation de la fraction volumique n'affecte pas la qualité du matériau : aucune fissure n'est observée et les

interfaces restent de bonne qualité. La granulométrie de la matrice ne varie pas au voisinage des inclusions. Il est intéressant de remarquer que les zones dépourvues de granules observées en 3D pour le mélange initial sont toujours présentes après frittage et forment de larges *bulles*. La taille de grain de la matrice (1 μm) est comparable à celle obtenue pour le $\text{B}_{65}\text{S}_{35}\text{T}_{\text{icmcb}}$ sans inclusions. La densité obtenue est de 97 %.

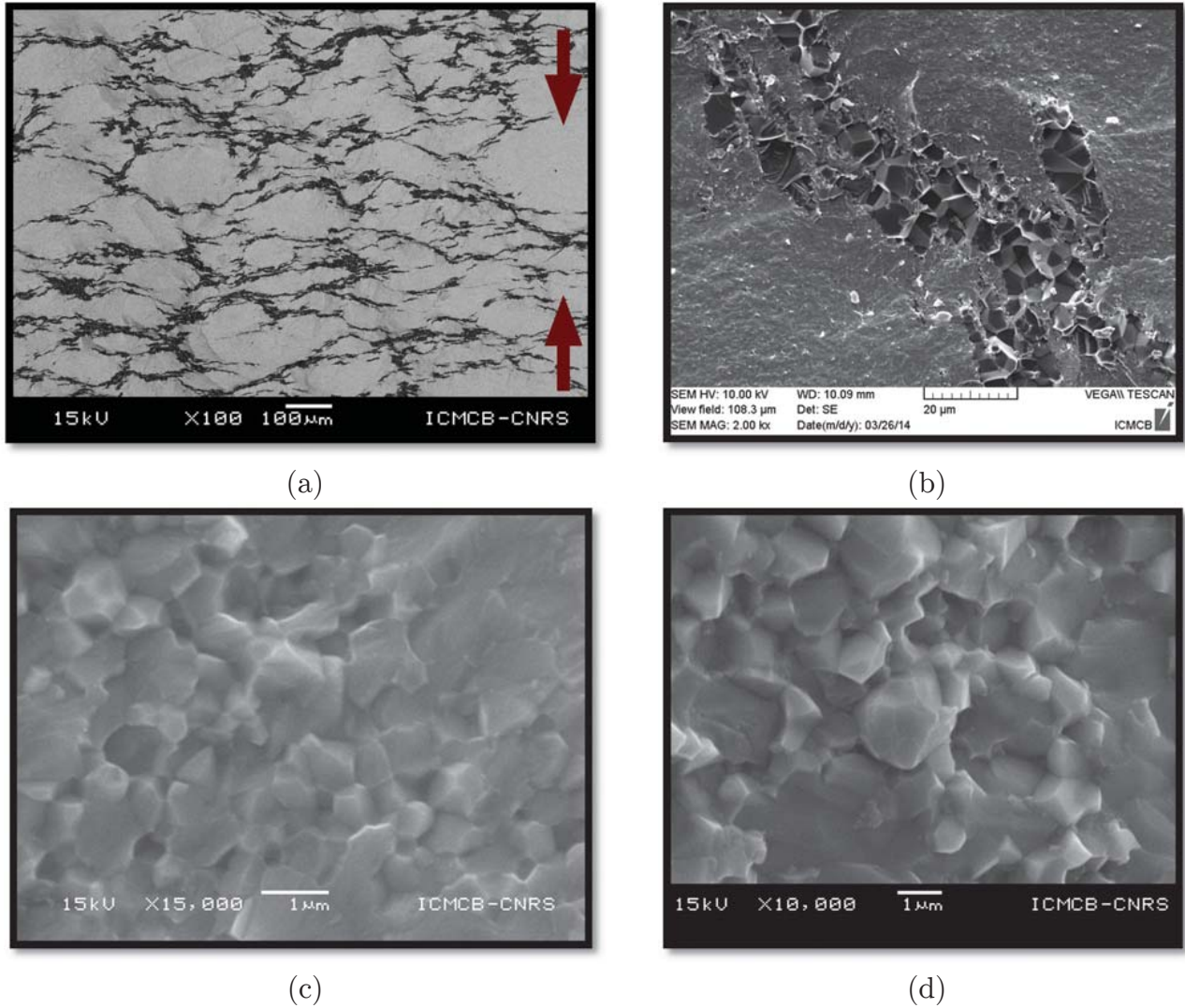


FIGURE 3.23 – Micrographies MEB sur fracture pour le composite $\text{B}_{65}\text{S}_{35}\text{T}_{\text{icmcb}} + \text{MgO}$ (20 % massique) (AN568).

a) Image en électrons rétrodiffusés. La direction de la pression est symbolisée par les flèches rouges. b) Détail des inclusions de MgO en électrons secondaires. Les grains de MgO sont particulièrement visibles. c) Détail de la matrice du composite (électrons secondaires). e) La microstructure du $\text{B}_{65}\text{S}_{35}\text{T}_{\text{icmcb}}$ sans MgO servant de référence.

Un sous-volume a été extrait de l'image tomographique et recouvre une petite partie de la microstructure. La recherche des composantes connexes de la phase MgO a montré que sur la fraction volumique totale ($F_v = 27,33\%$), 27,24 % de MgO appartiennent à la même composante connexe, contre 0,093 % non connectés. Cette proportion est illustrée en

figure 3.24. Les zones en forme de bulle étirée initialement observée en microscopie sont confirmées en 3D.

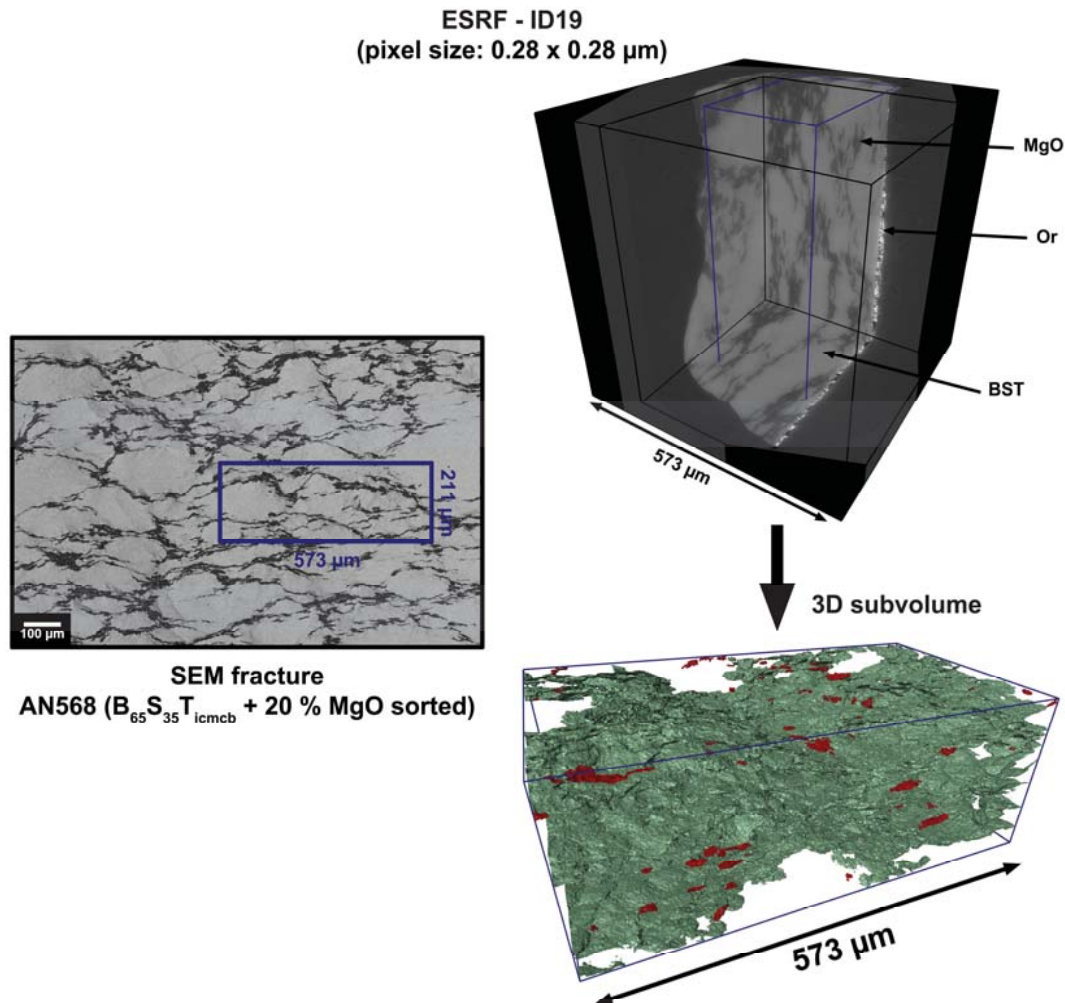


FIGURE 3.24 – Images de microtomographie X du composite $B_{65}S_{35}T_{icmb} + MgO$ (20 % massique).

Les composantes non-connectées dans le sous-volume sont représentées en rouge. A noter sur les sections la présence d'or issue de la métallisation pour les caractérisations diélectriques.

3.4.5. Caractérisation de l'architecture du composite $B_{65}S_{35}T_{icmb} + MgO_{1600}$ (4 % massique triés)

L'effet de la géométrie des inclusions sur les propriétés finales est un point clé dans la structuration de nos matériaux. Dans cette partie, un composite identique est proposé (même densité, même qualité des interfaces, même fraction volumique) mais la géométrie des inclusions est modifiée pour qu'elles restent sphériques après frittage par SPS. La stratégie adoptée consiste à consolider les granules préalablement au frittage SPS et leur assurer ainsi une parfaite résistance mécanique à la pression appliquée.

a) Procédures de calcination des poudres de MgO

Une partie des granules triées ont subi un traitement thermique avant le mélange. L'objectif est de réussir à les consolider individuellement en limitant le frittage entre les granules, pour qu'elles puissent être mécaniquement plus solides et donc suffisamment résistantes à la contrainte uniaxiale appliquée lors du frittage SPS. Le MgO étant un matériau très réfractaire, l'utilisation de températures de calcinations élevées est nécessaire.

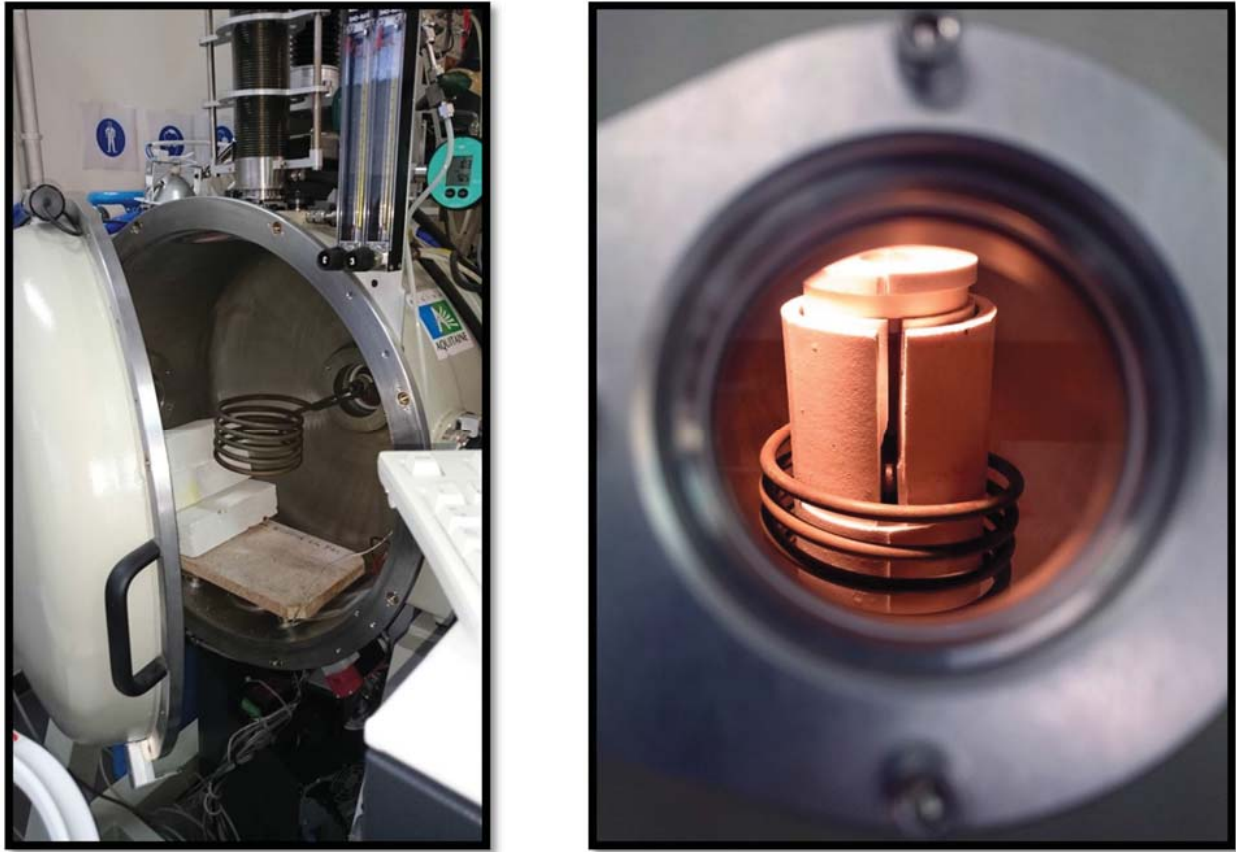
b) Calcination dans la gamme 900 – 1200 °C

Une première série de granules de MgO tamisées à 40 µm a été déposée sur une plaque de platine puis placée dans un four à moufle. La rampe est fixée à 3,4 °C/min jusqu'à atteindre un palier de 900 °C. La température est maintenue durant 2h à ce palier, puis le refroidissement s'effectue à la même vitesse de 3,4 °C/min. Le même protocole de calcination est réalisé sur un second lot de granules en augmentant la température du palier (1200 °C).

Les premiers essais de frittage des composites BST / MgO à partir de ces granules de MgO calcinés n'ont pas été concluants : les granules se déforment de la même façon que les non-calcinés sous la pression uniaxiale appliquée en cours de frittage. La consolidation n'est pas suffisante et des températures plus importantes doivent être visées.

c) Calcination à 1600 °C, 1800 °C et 2100 °C

Le dispositif de calcination à haute température est constitué d'une chambre à atmosphère contrôlable (argon du réseau pour cette expérience) au milieu de laquelle se situe un inducteur (Fig. 3.25a). Les granules sont déposées en petite quantité (100 mg) dans un creuset en iridium en formant un lit de très faible épaisseur pour éviter un frittage interparticulaire trop important. Le creuset est ensuite placé dans un second creuset en zircone. Des billes poreuses de zircone viennent combler l'espace annulaire. L'ensemble est ensuite positionné au milieu de l'anneau d'induction (Fig. 3.25b). La température est élevée à une vitesse de 15,2 °C/min jusqu'à la température consigne souhaitée, puis maintenue pendant 2h avant d'effectuer une redescende de 15,2 °C/min. Les granules obtenues pour les différentes températures de calcination ont été micrographiées par MEB (Fig. 3.26).



(a)

(b)

FIGURE 3.25 – Four à induction utilisé pour la calcination haute température des granules de MgO.

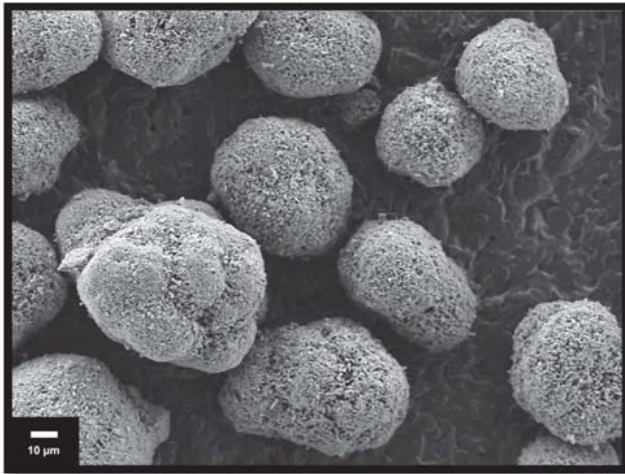
a) Chambre et inducteur. b) Creuset en zircone au sein duquel se trouve le creuset en iridium utilisé lors du processus de calcination.

A 1600 °C (Fig. 3.26b), le frittage entre les particules nanométriques constituant chaque granule est bien avancé. Une croissance des grains ($>1\text{ }\mu\text{m}$) est observée, conduisant (qualitativement) à la diminution du volume de chaque granule de MgO (le rapport entre le volume initial et le volume final n'a pas été quantifié). La morphologie sphéroïdale est toutefois conservée. Cette étape de calcination a été explorée par microtomographie X (Fig. 3.27 a et b). Les images ont révélées que la nanoporosité initialement discernable tend à disparaître sous l'effet du frittage des grains, au profit de microporosités bien définies.

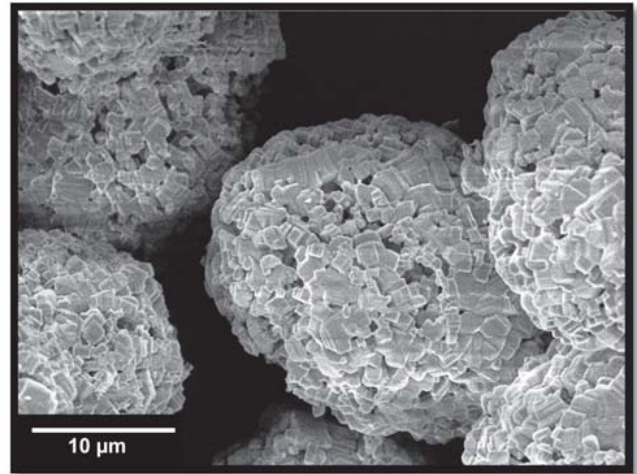
A 1800 °C (Fig. 3.26c), le frittage est trop avancé. Les inclusions de MgO ne sont plus individualisées. Elles sont constituées de quelques grains délimités par des joints de grains. Le caractère sphéroïdal commence à disparaître sous l'effet de la diffusion de la matière en phase solide entre les grains.

A 2100 °C (Fig. 3.26d), la minimisation de l'énergie de surface du système conduit à un changement de morphologie : les granules de MgO prennent une morphologie parallélépipédique proche de la structure cubique du MgO.

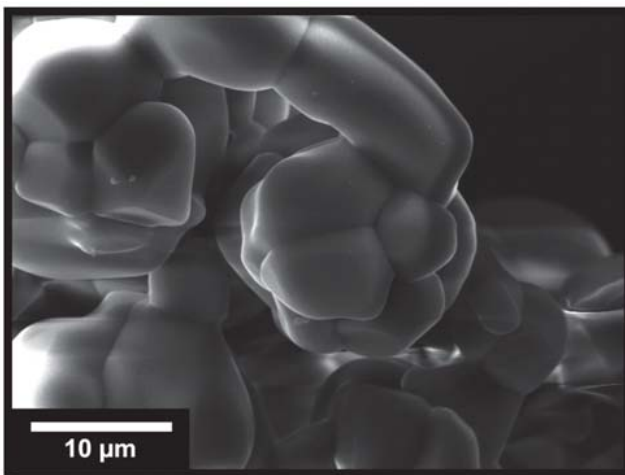
Les microstructures retenues pour la suite sont celles obtenues à 1600 °C puisqu'elles conservent les caractéristiques requises : individualité des granules, résistance mécanique à la compression augmentée et sphéricité.



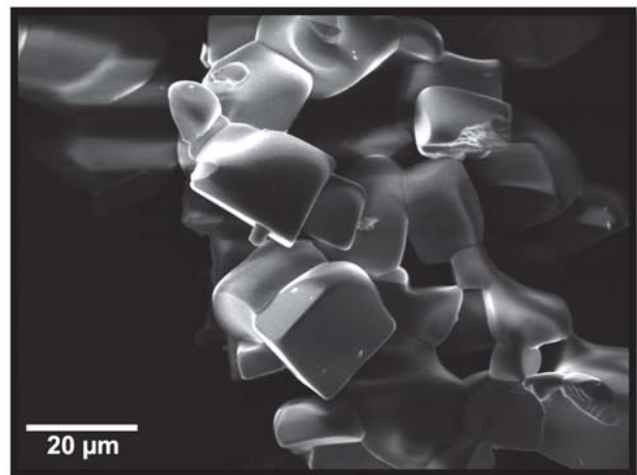
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 3.26 – Micrographies MEB après calcination des granules de MgO.

a) Granules non calcinées. b) Calcination à 1600 °C. c) Calcination à 1800 °C. d) Calcination à 2100 °C.

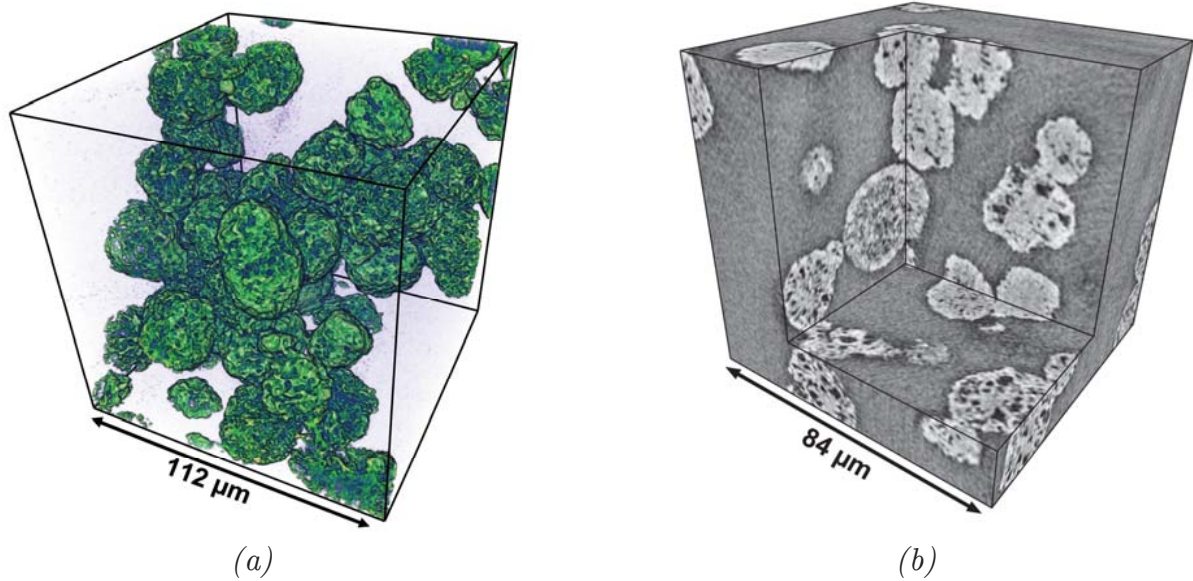


FIGURE 3.27 – Images de microtomographie X : rendu volumique et multiples sections de MgO calcinés à 1600 °C.

Taille de pixel : 0,28 μm × 0,28 μm.

- d) Le composite $B_{65}S_{35}T_{icmcb} + MgO_{1600}$ (4 % massique triés) après frittage SPS

La figure 3.28 dévoile les résultats obtenus. Les MgO conservent leur sphéricité. On constate rapidement le fort degré de reproductibilité du protocole mis en place : bien que les caractéristiques morphologiques des inclusions aient changé, les tailles de grains obtenues sont comparables aux composites anisotropes : autour de 5 μm pour les MgO, les grains de la matrice restent petits (autour de 1 μm). Les interfaces restent propres. Il est à noter que des grains de BST peuvent se retrouver piégés à l'intérieur des MgO après frittage. En effet, les granules ayant des pores de grande taille débouchant en surface, de la poudre de BST s'y trouve piégé lors du mélange. Elle va ensuite fritter dans les granules de la même manière que la matrice. Il est peu probable qu'il s'agisse de diffusion de matière créant de potentielles interphases. Les mesures diélectriques en température permettront de lever cette incertitude. Les images tomographiques confirment que les MgO subissent peu la contrainte uniaxiale (Fig. 3.28e).

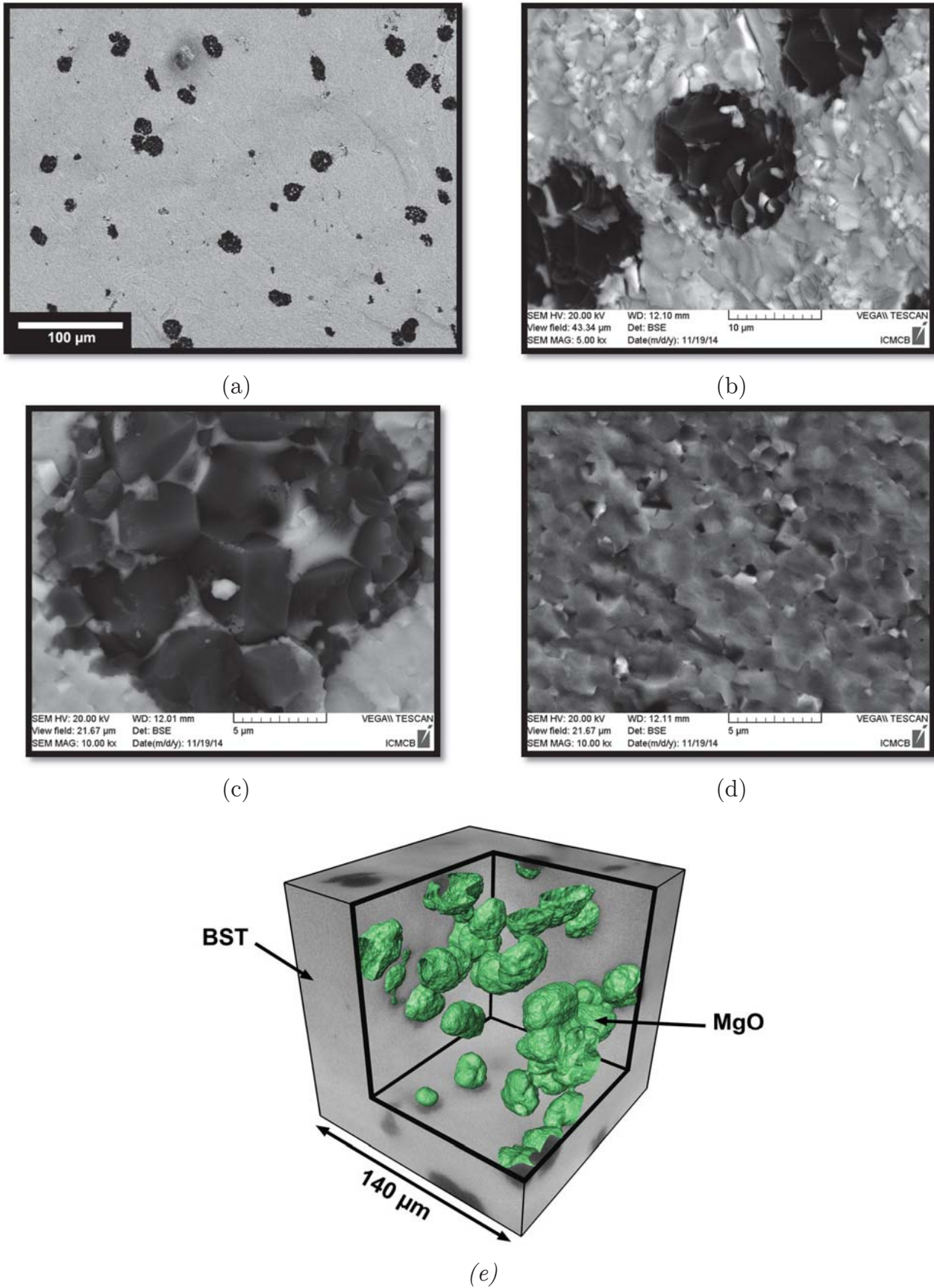


FIGURE 3.28 – Images de microscopie électronique à balayage (a à d) et rendu volumique d'un sous-volume tomographique (e) du composite $B_{65}S_{35}T_{icmcb} + MgO1600$ 4 % (AQ077).
L'image d) est une image de la matrice.

A noter que dans le cadre du projet ARCHIFUN, une étude recentrée sur le matériau école BT + MgO a été menée par Romain Epherre (CIRIMAT). Il a été montré, en se focalisant d'avantage sur les aspects frittage, qu'il est également possible de contrôler la morphologie des inclusions en appliquant le même protocole expérimental développé dans le cadre de cette thèse (Fig. 3.29) [115].

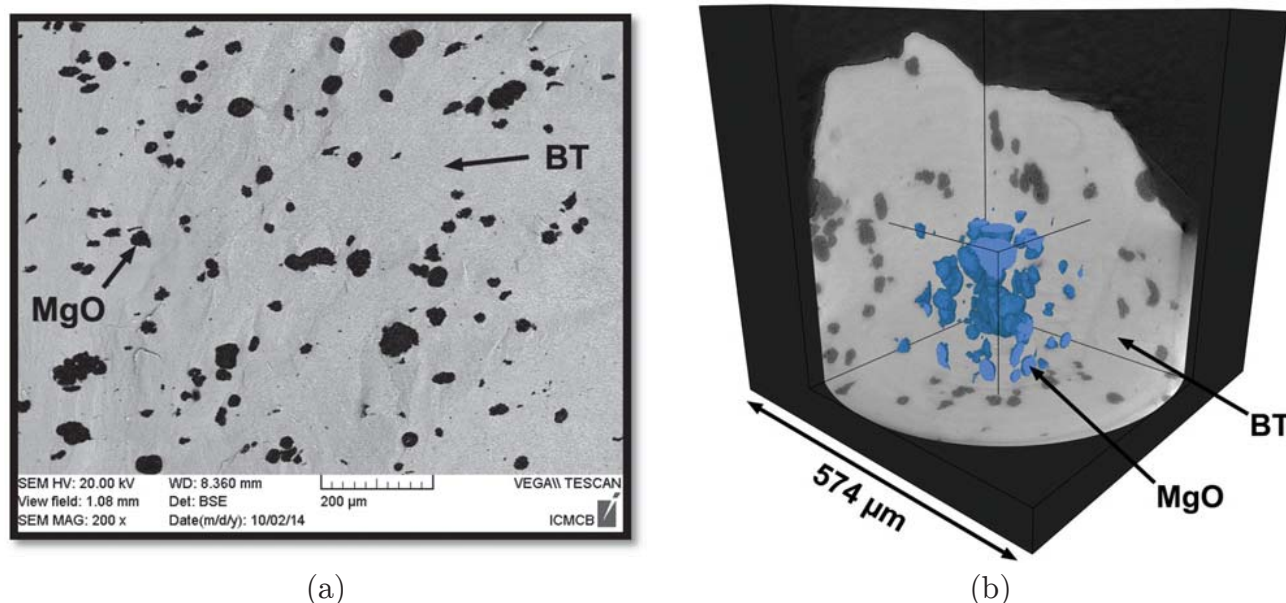


FIGURE 3.29 – Image MEB en électrons rétrodiffusés (a) et multiple sections microtomographique (b) du composite BT + MgO1600 [115].

Discussion

En combinant le frittage par Spark Plasma Sintering et l'utilisation d'inclusions diélectriques, des composites ajustables non seulement par la composition chimique mais aussi et surtout par la morphologie ont pu être produits. Le comportement mécanique des inclusions de MgO leur confère des propriétés remarquables lorsqu'ils sont soumis à la pression lors du frittage : ils peuvent être déformés jusqu'à devenir des disques de faible épaisseur, donnant un aspect anisotrope aux composites, ou bien rester sphéroïdaux lorsqu'ils sont soumis à une calcination préalable haute température, nous permettant de contrôler le degré d'anisotropie. La difficulté principale dans l'élaboration de ce type de composites reste la préservation des interfaces sans interdiffusion chimique entre les deux constituants. La dégradation des propriétés finales doit être évitée tout en produisant des matériaux fortement densifiés. En cela, le SPS est un outil performant qui, comme en témoigne les différentes images présentées dans cette partie, a contribué à la préservation chimique des interfaces, tout en maintenant des densités supérieures à 97 %. L'utilisation de la microtomographie en tant qu'outil de visualisation 3D de l'architecture finale des composites a permis de révéler plusieurs éléments :

- la morphologie réelle des inclusions en 3D.

- la distribution spatiale des inclusions dans le volume.

Sur ce dernier point, les images obtenues sur la microstructure initiale avaient suggéré ce que serait l'agencement final de la microstructure finale. Avec une fraction massique de 4 % de MgO, nous pouvions nous attendre à une bonne dispersion des granules et donc une homogénéité du composite. Bien que cela soit majoritairement le cas (AM507), un contre-exemple a été rencontré (AN567) alors que l'examen seul de la microstructure par imagerie MEB ne laissait pas présager une telle inhomogénéité. En augmentant la fraction massique à 20 %, le volume disponible se restreint et les inclusions s'agencent sous la forme d'amas percolants. Une forte corrélation peut être établie avec les images obtenues sur la microstructure initiale.

La calcination des grains de MgO nous offre un degré de liberté supplémentaire, celui de pouvoir ajuster la morphologie de l'inclusion pour répondre aux besoins des différentes applications visées. Seule la géométrie change, la microstructure des inclusions et de la matrice étant directement comparable à celles des composites anisotropes.

3.5. Propriétés diélectriques et ferroélectriques des céramiques finales

Les propriétés diélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques des composites ont été explorées dans les deux directions : la direction parallèle où le champ électrique est appliqué parallèlement au plus grand axe des inclusions, et la direction perpendiculaire où le champ électrique est appliqué perpendiculairement au plus grand axe des inclusions. Cette configuration a été expérimentée aussi bien pour les mesures diélectriques ($\epsilon(T)$ et $\epsilon(E)$) que pour les mesures piézoélectriques et pyroélectriques.

3.5.1. Caractérisations diélectriques

3.5.1.1. BST + 4 % massique de MgO

Une des premières difficultés dans la reproductibilité des matériaux composites ferroélectriques est la gestion des interfaces. Lorsqu'une interdiffusion apparaît entre les différentes phases en présence, la température de Curie est altérée. Elissalde et al., [116] ont présenté des composites multicouches B_6S_4T / MgO / B_6S_4T (avec 2 % massique de MgO) élaborés par SPS (température de frittage de 1200 °C et pression uniaxiale de 50 MPa). Les mesures diélectriques réalisées avaient permis de confirmer l'utilité du SPS dans la limitation des interphases : la température de Curie du composite reste inchangée par rapport au BST pur fritté dans les mêmes conditions. En utilisant des inclusions de MgO et en augmentant leur fraction volumique (cas de nos composites BST – MgO + 4 % massique), le nombre d'interfaces BST / MgO est augmenté. La température de Curie du BST peut être affectée car il est plus difficile de limiter l'interdiffusion sur un grand nombre

d'interfaces. Les premiers résultats comparant le BST sans inclusions, le multicouche et le composite anisotrope 3D figurent dans Chung et al., [26]. Les caractérisations diélectriques (Fig. 3.30) ont révélé que la température de Curie du B_6S_4T n'est pas altérée même en décuplant le nombre d'interfaces, confirmant l'absence d'interdiffusion. De précédentes études avaient d'ailleurs signalé que par frittage conventionnel, une diminution de la température de Curie de 30 °C est observée avec seulement 1 % massique de MgO [35]. A la température ambiante, la permittivité est proche de 2500 et grâce à la présence des MgO, les pertes diélectriques sont inférieures à 0,5 % à 10 kHz.

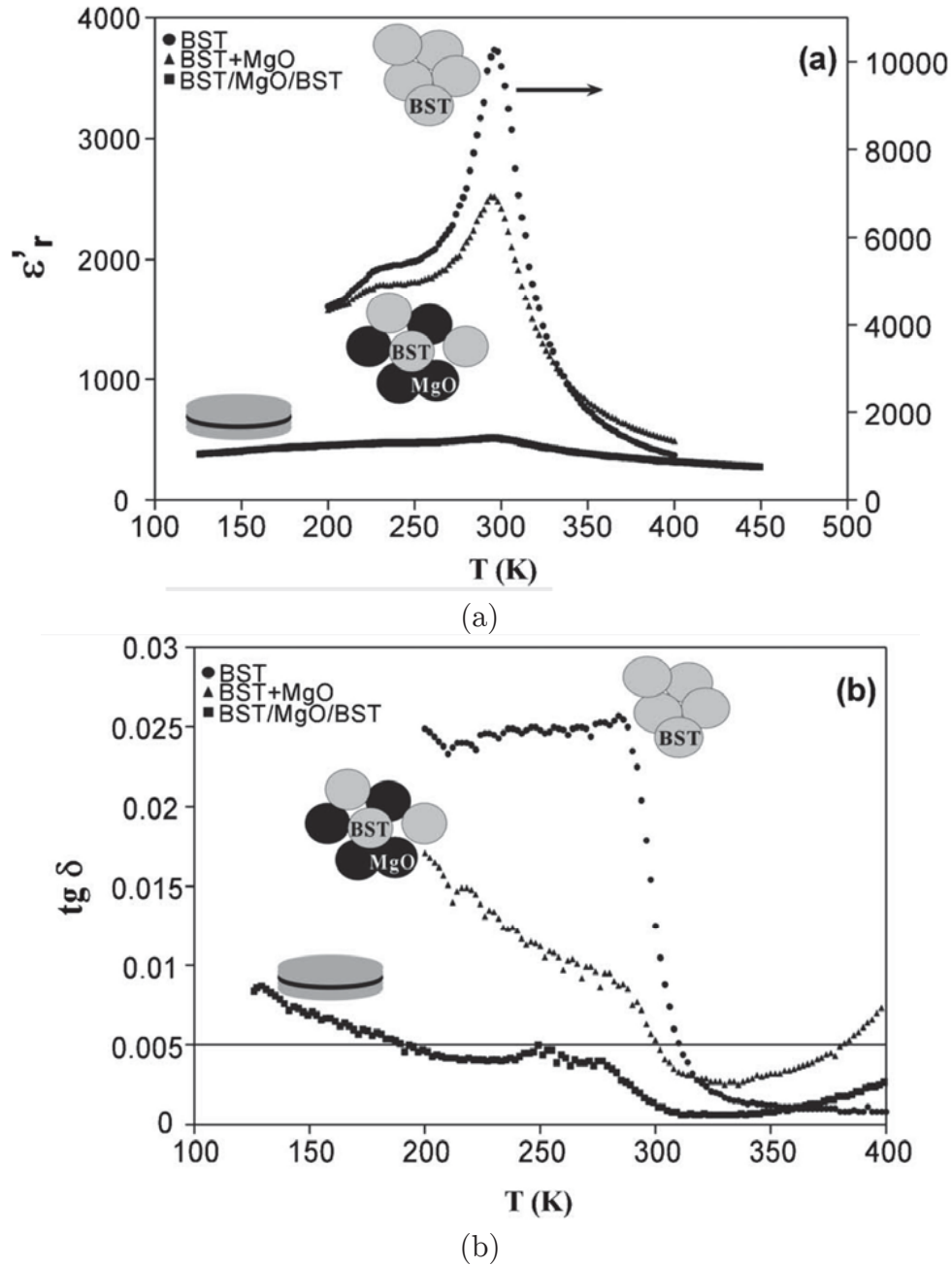


FIGURE 3.30 – Permittivité (a) et pertes diélectriques (b) à 10 kHz en fonction de la température pour le BST pur, le BST-MgO multicouches (2 % massique) et le BST-MgO anisotrope (4 % massique) [26].

En complément des mesures en température, l'accordabilité des composites 3D a été testée. Autour de 300 K, une accordabilité de 40 % à 100 kHz est atteinte sous un champ appliqué de 2 kV/mm (Fig. 3.31), ce qui est comparable aux valeurs obtenues pour le BST sans MgO à même composition chimique.

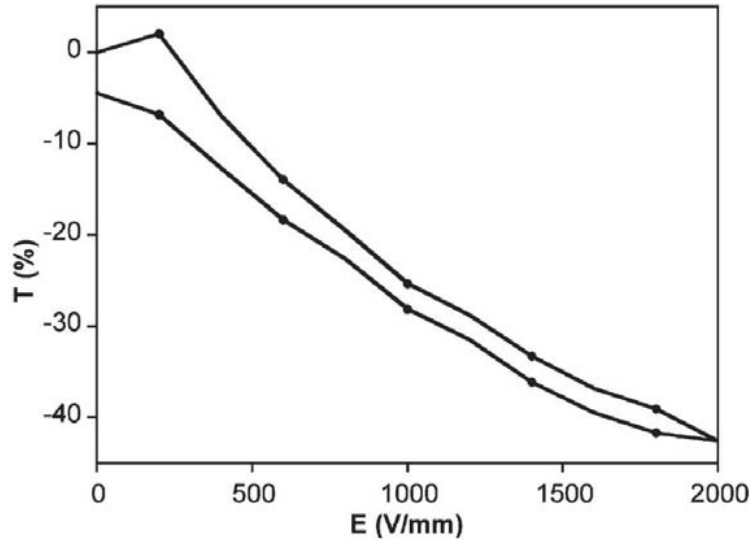


FIGURE 3.31 – Accordabilité (en %) à 100 kHz sur le composite 3D anisotrope [26].

3.5.1.2. Effet de la pression sur la permittivité en température

Les effets de la pression uniaxiale appliquée lors du frittage ont été étudiés sur des $B_6S_4T_{pikem}50 + MgO 4 \%$ [106]. Il s'agit ici de voir l'influence de la morphologie des inclusions sur les propriétés diélectriques. Pour cette thèse, les composites sont traditionnellement frittés en appliquant une pression de 50 MPa. En doublant la pression (100 MPa), la permittivité est fortement réduite dans la gamme 200-300 K (Fig. 3.32). La pression appliquée n'a pas d'impact sur la densité du composite, qui reste supérieure à 97 %. L'accordabilité mesurée à 100 kHz sous un champ électrique de 1 kV/mm décroît de 25 % (50 MPa) à 18 % (100 MPa). Les valeurs de permittivité perdent globalement 40 %, alors que l'accordabilité ne perd que 7 %. Un changement dans la microstructure du composite est constatée. La distribution de la taille des grains est plus resserrée lorsque la pression est plus forte et devient proche de celle des MgO (200-500 nm). Les grains des inclusions de MgO deviennent également plus petits (200-300 nm). Au-delà de l'effet de microstructure qu'on ne peut écarter, c'est surtout le changement de morphologie des inclusions qui prévaut : elles subissent une élongation et deviennent plus fines. La réduction de la permittivité mesurée va dans le sens du modèle proposé par Sherman et al., [42].

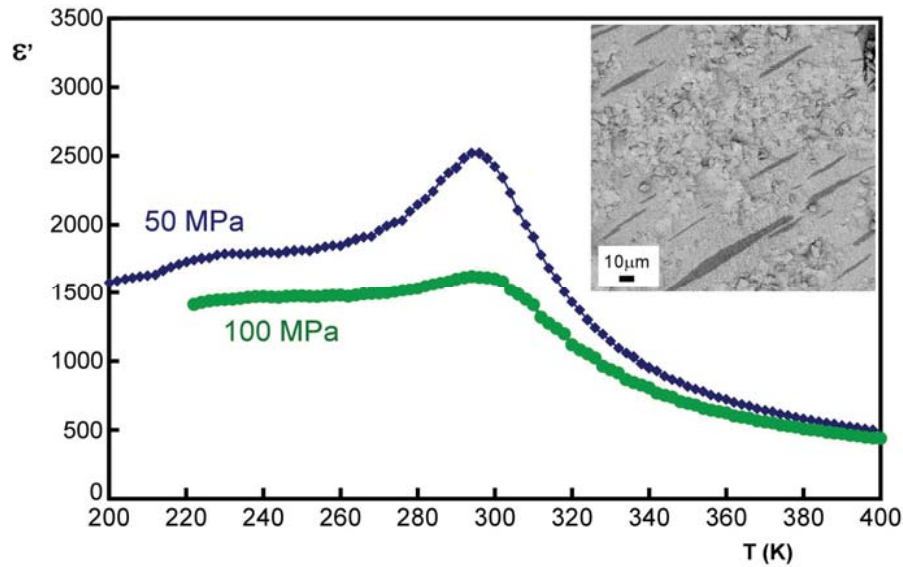


FIGURE 3.32 – Effets de la pression appliquée au cours du frittage sur la permittivité en fonction de la température du composite $B_6S_4T_{piKem}50 + 4 \% MgO$. La figure insérée provient du composite fritté sous une pression uniaxiale de 100 MPa [106].

3.5.1.3. Anisotropie des propriétés diélectriques et ferroélectriques

Les mesures ont été réalisées avec le champ électrique appliqué parallèlement aux inclusions et perpendiculairement aux inclusions en préparant l'échantillon selon le protocole présenté en figure 3.3 et repris en figure 3.33 en y incorporant la morphologie des inclusions. La direction parallèle signifie que le champ est appliqué parallèlement au grand axe des inclusions, et pour la direction perpendiculaire le champ est appliqué perpendiculairement au grand axe. Le même procédé a été étendu aux échantillons références (BST dépourvus de MgO).

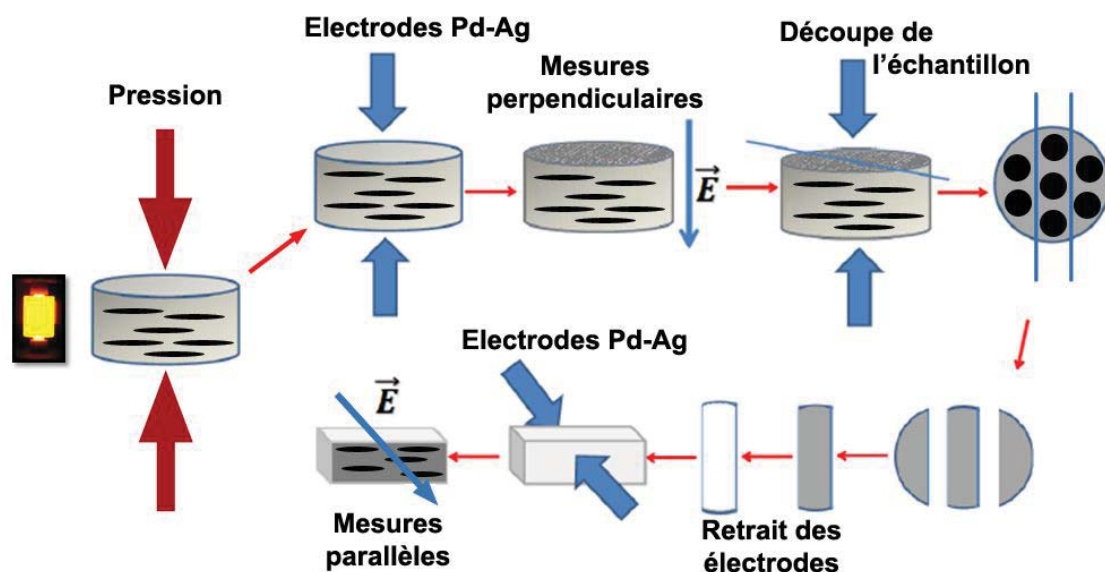


FIGURE 3.33 – Préparation de l'échantillon pour les mesures de permittivité en champ dans les directions parallèle et perpendiculaire aux inclusions.

a) Anisotropie des propriétés diélectriques

■ En température

La figure 3.34 présente les résultats obtenus pour les mesures de permittivité diélectrique dans les directions parallèle et perpendiculaire sur un échantillon de $B_6S_4T_{\text{pikem}}50 + 4\%$ massique de MgO (AD073). La permittivité est très clairement anisotrope, avec des valeurs dans la direction parallèle pouvant être jusqu'à deux fois supérieures à celles obtenues en perpendiculaire. La température de Curie est de 279 K. Une mesure réalisée dans les mêmes conditions sur un échantillon de référence (BST dépourvu d'inclusions de MgO) montre qu'il n'y a pas d'anisotropie. La température de transition est légèrement supérieure (290 K), mais peut s'expliquer par la présence de grains beaucoup plus gros que pour la matrice du composite (10 μm contre 3 μm).

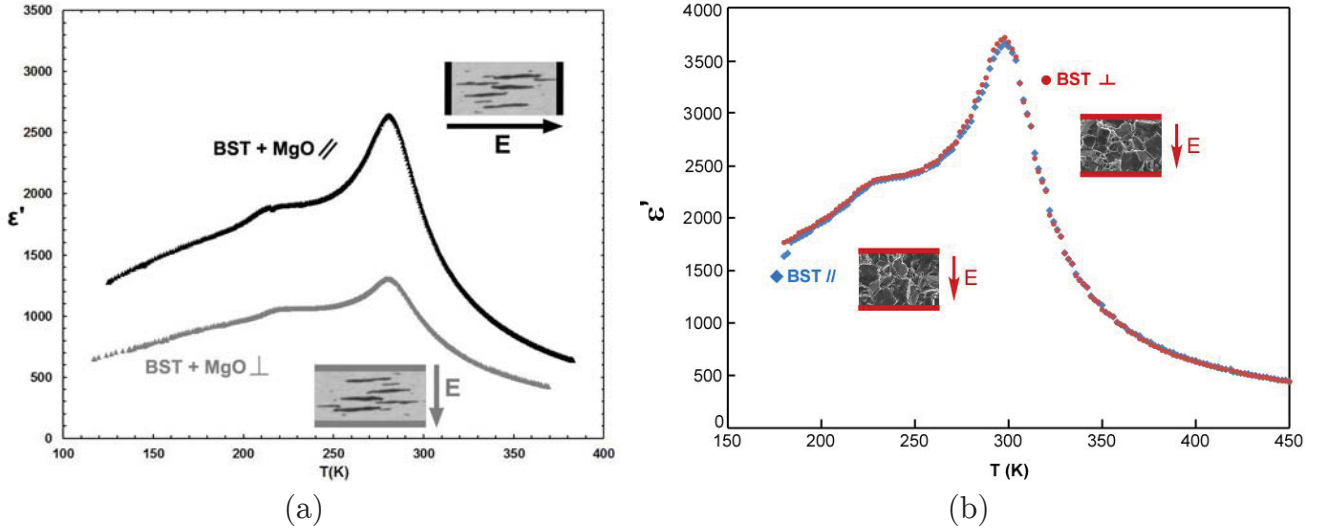


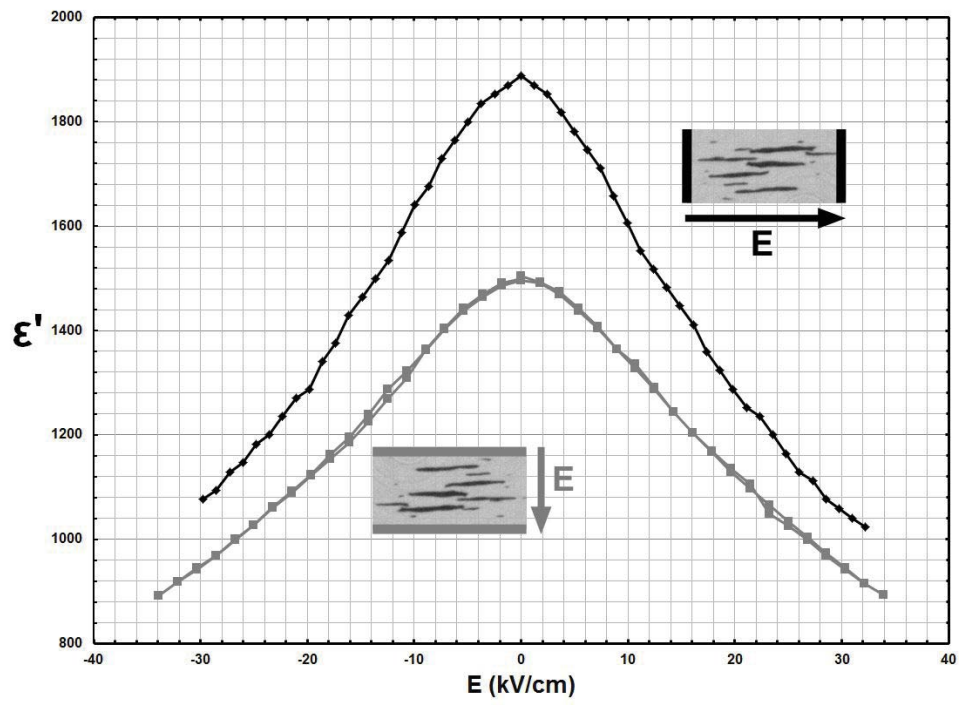
FIGURE 3.34 – Mesures de la permittivité diélectrique en fonction de la température dans les directions parallèle et perpendiculaire pour (a) un composite $B_6S_4T_{\text{pikem}}50 + 4\%$ massique de MgO (AD073) et (b) un BST référence dépourvu de MgO.

■ Sous champ électrique

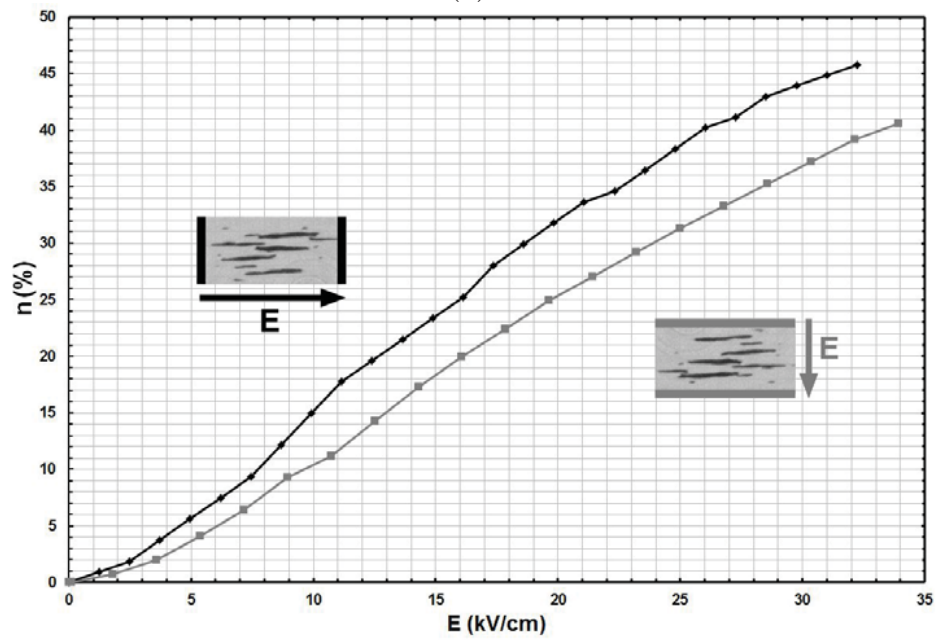
Les mesures de permittivité sous champ électrique à 10 kHz présentent également une anisotropie quelle que soit la composition chimique ou la fraction volumique de MgO utilisée. Le $B_{60}S_{40}T_{\text{icmcb}}200 + 4\%$ massique de MgO (AM507) donne une permittivité plus élevée dans la direction parallèle ($\epsilon' = 1900$ à champ nul) que dans la direction perpendiculaire ($\epsilon' = 1500$ à champ nul). Elle reste élevée autour de 20 kV/cm ($\epsilon'_{\parallel} = 1290$ et $\epsilon'_{\perp} = 1130$) avec une accordabilité de respectivement 32 % et 25 % sous 20 kV/cm (Fig. 3.35). En diminuant la teneur en strontium au profit du baryum ($B_{65}S_{35}T_{\text{icmcb}}200 + 4\%$ MgO), les valeurs de permittivité augmentent significativement : nous obtenons des valeurs

à champ nul de 3200 pour l'échantillon AN567 pour la direction parallèle (+ 41 %) et 1850 en perpendiculaire (+ 19 %) (Fig. 3.36a). Ce faible gain dans la direction perpendiculaire montre clairement l'importance de la contrainte sur la permittivité imposée par la morphologie des inclusions. A 20 kV/cm, la permittivité est de 2100 dans la direction parallèle, contre 1500 dans la direction perpendiculaire. En augmentant la fraction volumique mais en conservant la même composition chimique ($B_{65}S_{35}T_{icmcb}200 + 20\%$ MgO – AN568), l'écart de permittivité s'accroît considérablement entre les deux directions (Fig. 3.36b). Elle reste relativement élevée à champ nul malgré le volume conséquent de MgO ($\epsilon' = 1800$) et tient la comparaison avec le composite $B_{60}S_{40}T_{icmcb}200 + 4\%$ massique de MgO. Dans la direction perpendiculaire, la valeur n'est plus que de 400 à champ nul, soit une diminution 78 %.

L'influence du tri du diamètre des granules a également été testée pour la composition 60/40 (entre AM507 et AM509). Le tri des inclusions tend à globalement réduire la permittivité mais donne des écarts relativement faibles, bien qu'un peu plus marquées pour la direction parallèle (Fig. 3.37).

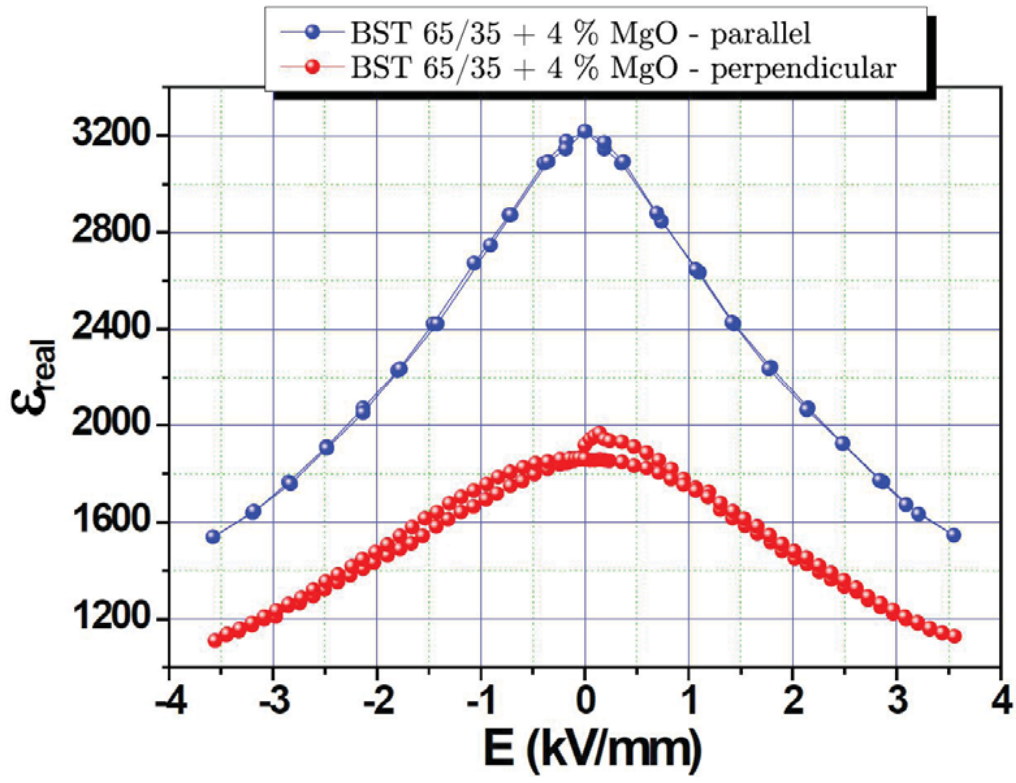


(a)

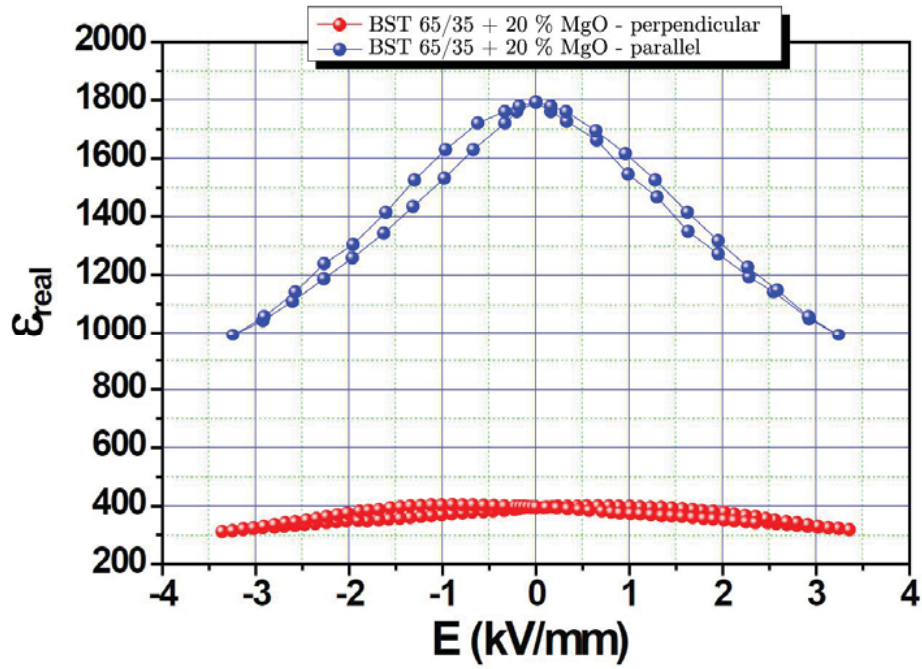


(b)

FIGURE 3.35 – Mesure de la permittivité sous champ électrique (a) et accordabilité (b) pour le $B_{60}S_{40}T_{icmb}200 + 4\%$ massique de MgO (AM507).



(a)



(b)

FIGURE 3.36 – Effet de la fraction massique / volumique de MgO sur la permittivité en fonction du champ électrique.

a) BST 65/35 avec 4 % massique de MgO (AN567). b) BST 65/35 avec 20 % massique de MgO (AN568).

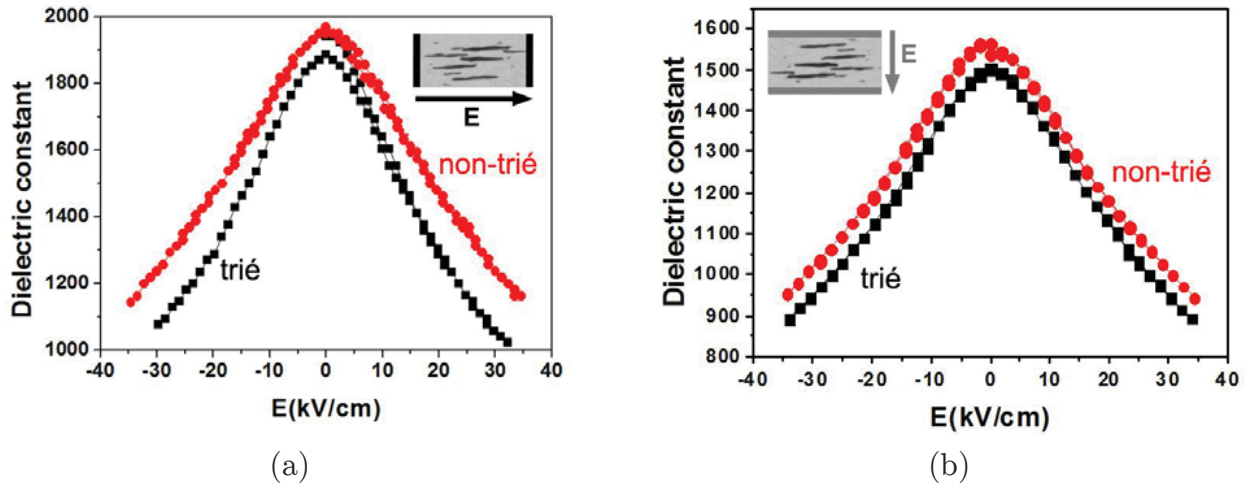


FIGURE 3.37 – Influence du tri des inclusions sur la permittivité en fonction du champ électrique dans la direction parallèle (a) et perpendiculaire (b).

b) Anisotropie des propriétés ferroélectriques

Les mesures pyroélectriques en température après polarisation montrent qu'à même polarisation, les anomalies pyroélectriques sont plus marquées dans la direction parallèle que dans la direction perpendiculaire (Fig. 3.38a) : la polarisation appliquée dans la direction parallèle ($7,8 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) est quatre fois supérieure à celle appliquée perpendiculairement ($1,5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$), ce qui est en accord avec les mesures diélectriques. Ces mesures révèlent l'existence d'un effet composite sur les propriétés ferroélectriques qui n'ont en l'occurrence pas été observé sur des céramiques anisotropes poreuses [117,118]. Pour assoir l'existence d'une anisotropie des propriétés ferroélectriques, des mesures piézoélectriques ont été réalisées. La résonance piézoélectrique est moins sensible aux défauts de charges qui peuvent s'accumuler au interfaces inclusions / matrice et qui contribuent aux courants de dépolariation. Nous nous sommes focalisés sur le mode de résonance piézoélectrique transversal en utilisant le coefficient piézoélectrique d_{31} , 3 étant la direction de polarisation et 1 la direction de la résonance. La résonance piézoélectrique est observée à travers l'évolution de la conductance G . Les résultats sont obtenus à une température de -35°C . L'amplitude de la résonance dans la direction perpendiculaire est au moins un ordre de grandeur plus petite que dans la direction parallèle (Fig. 3.38b). Les différences de morphologie entre les deux directions ne suffisent pas à expliquer une telle différence, qui est probablement liée à un effet intrinsèque intervenant sur le coefficient de couplage piézoélectrique et le tenseur piézoélectrique d_{31} . Ces résultats concordent avec l'obtention d'une permittivité diélectrique et d'une polarisation plus faible dans la direction perpendiculaire. Notons que la résonance piézoélectrique disparaît à la température de transition ferroélectrique –paraélectrique.

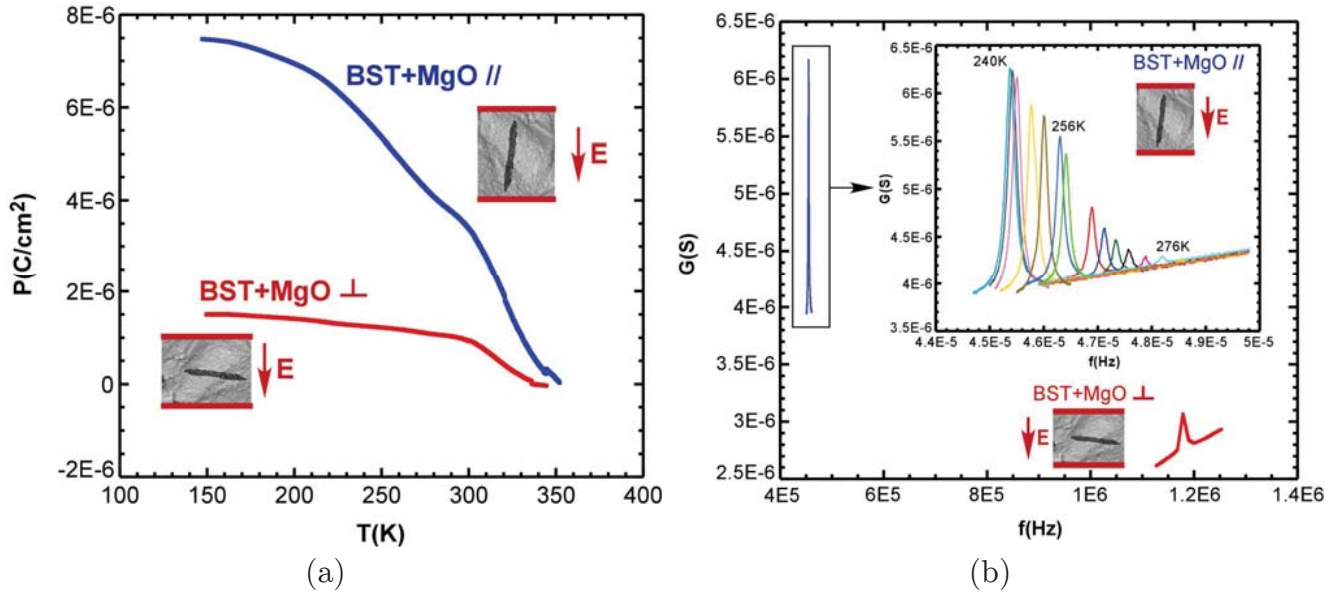


FIGURE 3.38 – Polarisation en température (a) et conductance en fréquence (b) pour le $B_6S_4T_{pikem50} + 4\% \text{ MgO}$

3.5.1.4. Inclusions sphéroïdales et propriétés diélectriques (BST 65 /35 + 4 % massiques de MgO 1600 °C).

Pour évaluer l'influence de la modification de la géométrie des inclusions de MgO sur les propriétés diélectriques, des mesures diélectriques de la permittivité en température dans les directions parallèles et perpendiculaires sont réalisées sur l'échantillon AQ077 (Fig. 3.39). Les valeurs de permittivité sont comparables à celles obtenues sur les composites anisotropes avec un pic de permittivité à la température de Curie autour de 4500. Elles sont très proches dans les différentes directions d'application du champ électrique, même si une légère anisotropie subsiste : les granules de MgO ne sont pas des sphères parfaites et il y a eu une déformation globale amenant un rapprochement des granules suivant la direction d'application de la pression

En jouant seulement sur la morphologie des inclusions, il est possible d'ajuster les propriétés diélectriques sans modifier la température de Curie, qui reste autour de 280 K et de conserver des pertes diélectriques inférieures au 1 % requis (Fig. 3.40).

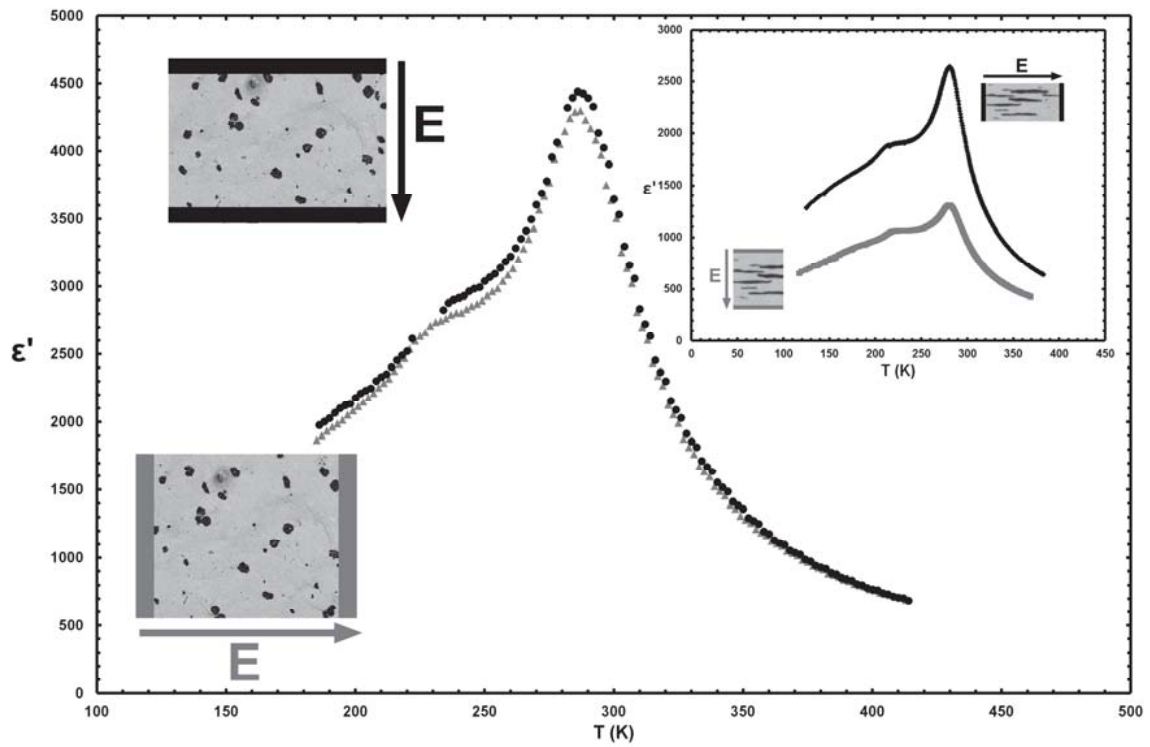


FIGURE 3.39 – Mesure de la permittivité en température dans les directions parallèle et perpendiculaire pour l'échantillon AQ077.

En insert, les permittivités obtenues sur le composite anisotrope. L'absence d'anisotropie sur le BST + MgO₁₆₀₀ est clairement visible.

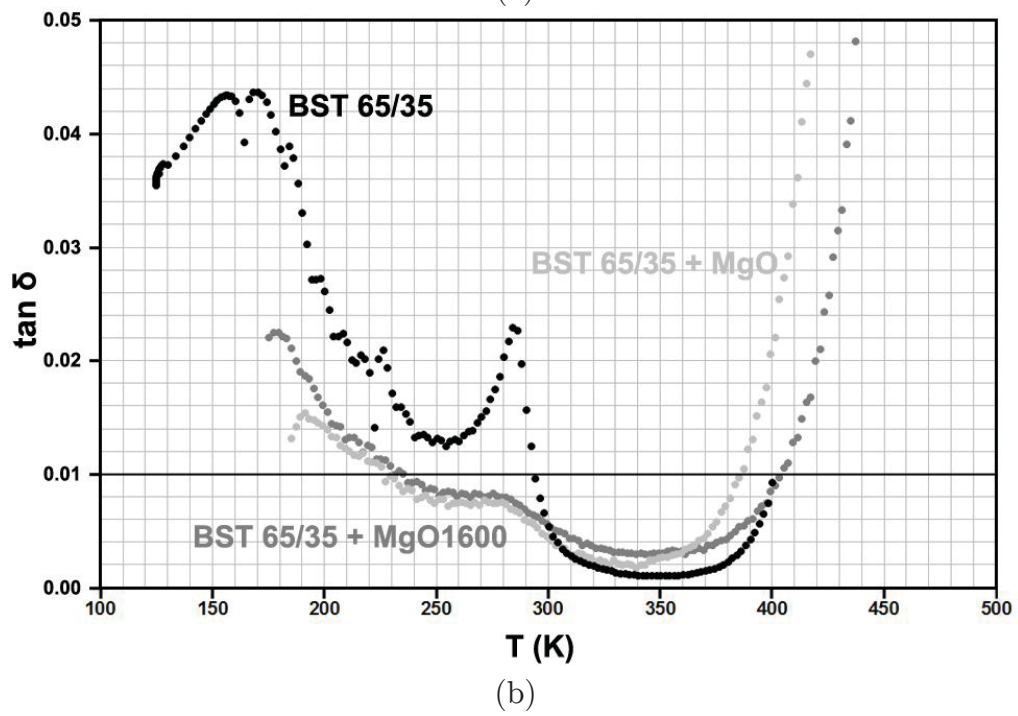
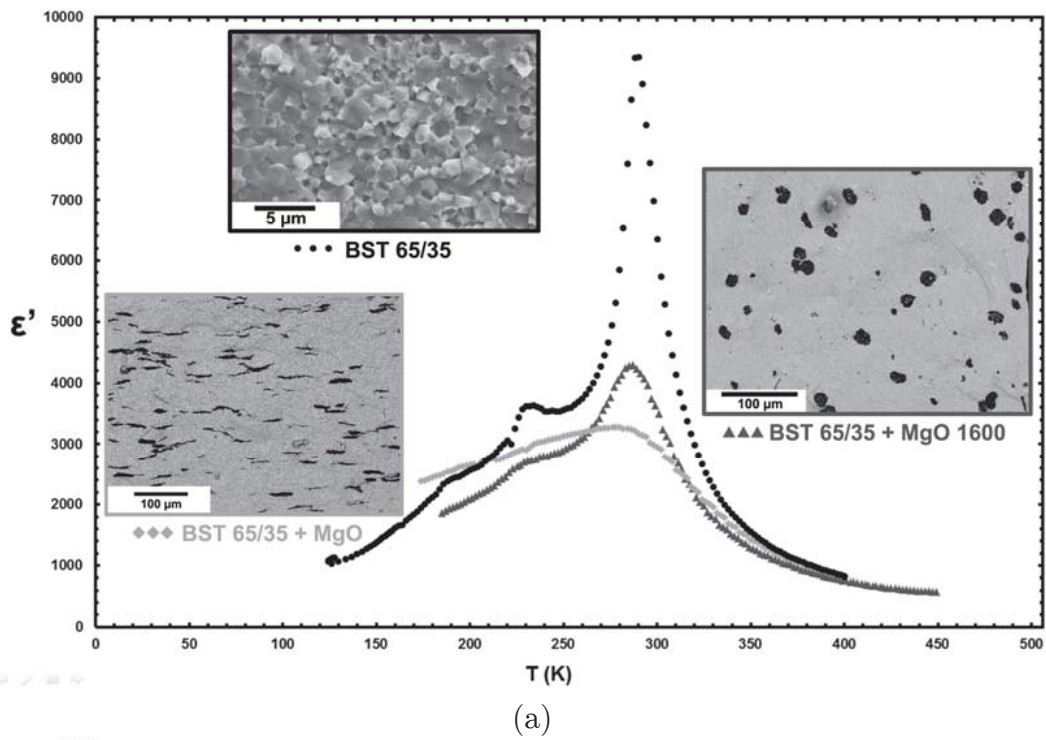


FIGURE 3.40 – Ajustement par la géométrie de la permittivité diélectrique (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction de la température.

Discussion

Les propriétés géométriques, diélectriques et ferroélectriques des matériaux composites ont été explorées. Les résultats obtenus ont révélé que les conditions spécifiques du SPS (cinétiques élevées pour l'élévation de la température, pression appliquée pendant le frittage...) permettent de concevoir des matériaux composites ferroélectriques pour lesquels la géométrie des inclusions peut être contrôlée.

Dans un premier temps, les inclusions peuvent être déformées sous la forme de galettes de faible épaisseur. Les mesures diélectriques ont montré que l'anisotropie n'est pas seulement géométrique : la morphologie des inclusions de MgO vient perturber la redistribution du champ électrique selon la direction d'application du courant. Elle permet ainsi de réduire significativement les valeurs de la permittivité, tout en maintenant une accordabilité élevée, mais offre un degré de liberté supplémentaire dans le choix de la direction du champ électrique. Si le courant est appliqué perpendiculairement, les valeurs de permittivité seront plus fortement réduites que dans la direction parallèle, mais l'accordabilité sera comparable.

Mais il est tout aussi possible de vouloir ajuster la permittivité en modifiant la géométrie des inclusions. En les consolidant préalablement, elles ne se déforment plus sous la pression exercée lors du frittage et la permittivité est modifiée. L'accordabilité n'a pas été réalisée sur ces derniers composites, mais elle devrait présenter des valeurs comparables à la direction parallèle des composites anisotropes.

L'anisotropie obtenue induit également une anisotropie des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques de la matrice ferroélectrique, constituant à notre connaissance une première pour des céramiques de ce type.

Les séries d'images 3D provenant de la microtomographie X vont nous permettre de mieux comprendre comment le champ électrique est affecté par la géométrie des inclusions et redistribué entre les différentes phases, en modélisant le comportement du champ électrique et son implication sur la permittivité effective du matériau.

3.6. Modélisation de la permittivité effective en fonction du champ électrique

3.6.1. Rappels théoriques

3.6.1.1. Théorie phénoménologique de Landau-Ginzburg-Devonshire

Le modèle le plus utilisé pour décrire la réponse diélectrique d'un matériau soumis à un champ électrique extérieur emploie la théorie phénoménologique de Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD) [21,119–122]. Elle est basée sur un développement limité de l'énergie libre F en fonction du vecteur de polarisation P :

$$F = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \dots \quad (3.1)$$

où :

$$\alpha = C(T - T_c) = \frac{1}{\epsilon(0)} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r(0)} \quad (3.2)$$

est un coefficient dépendant de la température, C est une constante, T_c est la température de Curie, $\epsilon(0)$ est la permittivité à champ nul, ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative. Le coefficient β est généralement indépendant de la température.

A partir de cette équation, la relation entre le champ électrique et la polarisation peut être obtenue par la dérivation de l'énergie libre en fonction de la polarisation :

$$\mathbf{E} = \frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P + \beta P^3 + \dots \quad (3.3)$$

A partir de (3.3), nous obtenons:

$$\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial P} = \alpha + 3\beta P^2 + \dots \approx \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3.4)$$

En considérant que la polarisation est donnée par :

$$P = \epsilon_r(\mathbf{E})\epsilon_0 \mathbf{E} \quad (3.5)$$

L'équation 3.4 peut être réécrite :

$$\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r(\mathbf{E})} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r(0)} + 3\beta[\epsilon_0 \epsilon_r(\mathbf{E})\mathbf{E}]^2 \quad (3.6)$$

En reformulant l'équation (3.6), la dépendance en champ de la permittivité diélectrique dans la théorie LGD est obtenue :

$$\frac{\epsilon_r(\mathbf{E})}{\epsilon_r(0)} = \frac{\left[1 - \frac{\epsilon_r(\mathbf{E})}{\epsilon_r(0)} + \left(\frac{\epsilon_r(\mathbf{E})}{\epsilon_r(0)}\right)^3\right]^{1/3}}{[1 + 3\beta\epsilon_r(0)^3\epsilon_0^3\mathbf{E}^2]^{1/3}} \quad (3.7)$$

3.6.1.2. Approximation de la LGD par la loi de Johnson

La relation de Johnson [123] (3.8) est une approximation de la théorie LGD, développée dans un contexte de faible polarisation. Une relation semi-empirique est obtenue à partir de l'équation (3.7), en considérant que la valeur du numérateur est toujours proche de 1. Cette approximation a été testée expérimentalement pour différentes valeurs de $\epsilon_r(\mathbf{E})/\epsilon_r(0)$ [120,124]. L'équation (3.7) devient alors :

$$\epsilon_r(\mathbf{E}) = \frac{\epsilon_r(0)}{[1 + 3\beta\epsilon_r(0)^3\epsilon_0^3\mathbf{E}^2]^{1/3}} \quad (3.8)$$

En regroupant les termes $3 \cdot \beta \cdot \epsilon_0^3$ sous la forme d'un paramètre B , l'équation (3.8) peut se réécrire :

$$\epsilon_r(\mathbf{E}) = [\epsilon_r(0)^{-3} + B\mathbf{E}^2]^{-1/3} \quad (3.9)$$

La relation de Johnson n'est établie que lorsque $\beta > 0$. Si cette condition n'est pas satisfaite, il faut tenir compte des termes de quatrième ordre et plus dans le développement de l'énergie libre (3.1). Le comportement non-linéaire de la permittivité diélectrique en fonction du champ est bien décrit par la loi de Johnson pour le BST (Fig. 3.41) : la permittivité décroît à mesure que le champ électrique augmente. Son utilisation figure également dans des travaux réalisés sur d'autres matériaux (BST, BaTiO₃, BaTiZrO₃), pour lesquels les résultats obtenus sont très proches des valeurs expérimentales [124–126].

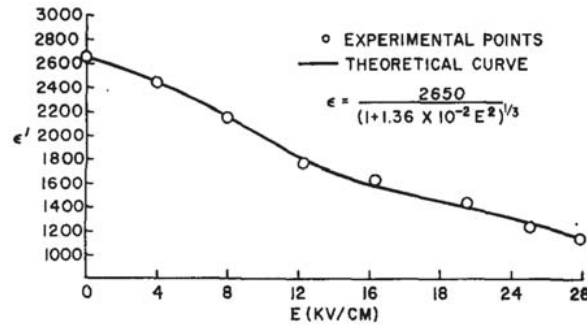


FIGURE 3.41 – Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus pour du $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ et numériques calculés à partir de l'équation de Johnson [123].

Dans le cas de matériaux composites à matrice ferroélectrique et inclusions diélectriques, il n'est pas évident que le comportement de la matrice suive une loi de type loi de Johnson. Padurariu et al., [127] ont cependant proposé à partir de la loi de Johnson un modèle basé pour décrire la dépendance en champ de la permittivité de matériaux ferroélectriques à matrice PZT et inclusions anisotropes poreuses. L'expérience simulée consiste à reproduire les conditions aux limites d'un condensateur plan sur un modèle 2D de la structure des PZT (Fig. 3.42). Pour calculer la permittivité effective, le modèle est discrétisé par éléments finis et une différence de potentielle est appliquée entre les deux faces parallèles du condensateur. L'équation à résoudre est une équation de Poisson (3.10) :

$$\nabla \cdot (\epsilon(x, y) \nabla V) = 0 \quad (3.10)$$

où $\epsilon(x, y)$ est la permittivité locale à la position (x, y) et est définie pour chaque phase tel que :

$$\epsilon(x, y) = \begin{cases} \epsilon_{nonlin}(\mathbf{E}_{local}(x, y)) \\ \epsilon_{lin} \end{cases} \quad (3.11)$$

ϵ_{lin} représente la permittivité locale de la phase poreuse, constante avec le champ électrique, et $\epsilon_{nonlin}(\mathbf{E}_{local}(x, y))$ représente la permittivité locale de la matrice qui varie de façon non-linéaire avec le champ électrique local \mathbf{E} .

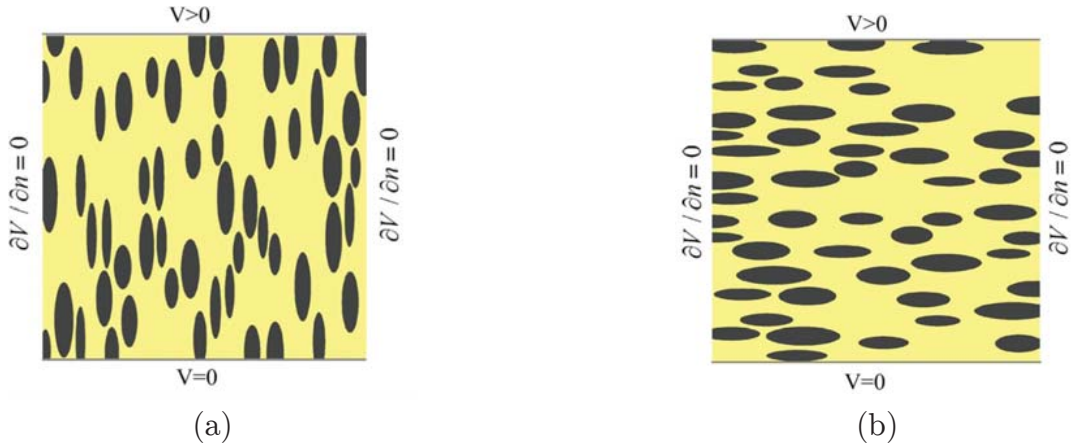


FIGURE 3.42 – Structure poreuse 2D simulée pour l'expérience [127].

- a) La différence de potentiel est appliquée dans la direction parallèle aux inclusions. b) Le champ électrique est perpendiculaire aux inclusions.

Le potentiel électrique local est calculé pour chaque élément discret en utilisant la relation $\mathbf{E} = -\nabla V$. La valeur de la permittivité effective est déterminée à partir de la conservation de l'énergie électrostatique du système calculée comme la somme des énergies des éléments locaux :

$$\frac{\epsilon_{eff}}{2} \cdot \left(\frac{\Delta V}{d}\right)^2 A_t = \sum_{e=1}^{N_e} \frac{\epsilon_e \mathbf{E}_e^2}{2} A_e \quad (3.12)$$

où ΔV représente la tension appliquée sur l'échantillon, d la distance séparant les deux électrodes parallèles, A_t est l'aire totale, N_e est le nombre total d'éléments discrets, ϵ_e est la permittivité locale, \mathbf{E}_e est le champ électrique local et A_e l'aire de l'élément e .

La permittivité effective est calculée pour une certaine gamme de tension (de 0 à $\Delta V_{max} = 20 \text{ kV/cm}$) par pas ΔV . A chaque incrément de faible valeur, les permittivités locales ϵ_e sont calculées à partir de (3.9), en considérant le champ de permittivité obtenu au calcul précédent. Puis en utilisant (3.12), l'accordabilité pour chaque valeur du champ électrique moyen appliqué $\bar{E}_{app} = \Delta V/d$ est déterminée à partir de la relation (3.13):

$$n(\bar{E}_{app}) = \frac{\epsilon_{eff}(0)}{\epsilon_{eff}(\bar{E}_{app})} \quad (3.13)$$

où $\epsilon_{eff}(0)$ est la permittivité effective à champ nul.

Les résultats obtenus ont montré qu'à champ électrique constant, la présence de pores de faible permittivité ($\epsilon_{pores} = 1$) considérés comme ellipsoïdaux et dispersés aléatoirement dans la matrice homogène ($\epsilon_{matrice} = 1000$) introduit des perturbations du champ local au voisinage des inclusions, qui devient de plus en plus inhomogène à mesure que le nombre d'inclusions augmente. Cet effet témoigne de l'influence de la fraction volumique. L'intensité du champ électrique local est également plus élevée à l'intérieur des inclusions que dans la matrice. La direction selon laquelle le champ est appliqué joue un rôle important dans la perturbation du champ local. Dans la direction parallèle aux inclusions, une plus forte permittivité est obtenue par rapport à la direction perpendiculaire : le champ électrique est beaucoup plus contraint lorsqu'il est dirigé perpendiculairement aux inclusions. Dans les deux configurations, l'accordabilité reste élevée, ce qui va dans le sens du modèle proposé par Sherman et al., [42], démontrant que la permittivité peut être ajustée par la géométrie.

L'inconvénient de ce type d'approche réside dans l'utilisation de modèles 2D pour décrire des phénomènes physiques qui vont dépendre en grande partie de la géométrie réelle et donc de structures tridimensionnelles (céramiques poreuses dans cet exemple). Une autre difficulté concerne la description même de la microstructure du matériau. Les inclusions ne font que quelques micromètres d'épaisseur (aussi bien pour les PZT que pour les matériaux développés dans le cadre de cette thèse) alors que le matériau est de taille millimétrique. Pour réaliser une simulation dans des conditions pertinentes, trois possibilités sont envisageables :

- i) simuler une expérience macroscopique avec un très grand nombre d'inclusions : cela permet d'avoir un échantillon représentatif mais impose un volume de calcul conséquent ;
- ii) simuler une expérience avec un échantillon de très petite épaisseur : les dimensions caractéristiques sont ainsi respectées ;
- iii) essayer de reformuler le problème localement ;

La troisième solution est l'option choisie.

3.6.2. Modélisation 3D de l'accordabilité : le modèle proposé

3.6.2.1. Définition du problème à l'échelle macroscopique

Le problème macroscopique considère un échantillon composite 3D continu homogène équivalent, pour lequel est calculée l'évolution de la permittivité effective en fonction du champ électrique appliqué. L'expérience simulée est schématisée en figure 3.43 : une différence de potentiel V_L est imposée entre les deux faces parallèles opposées de l'échantillon d'épaisseur L suivant une des directions de l'espace (X sur la figure 3.43). Le champ électrique est considéré comme nul à l'extérieur de l'échantillon. Le champ électrique moyen généré est donné par :

$$\bar{E} = \frac{V_L}{L} \quad (3.14)$$

avec comme conditions aux limites dans la direction X :

$$\begin{aligned} V &= 0 \text{ en } X = 0 \\ V &= V_L \text{ en } X = L \end{aligned} \quad (3.15)$$

Le champ de potentiel V est solution du problème suivant :

$$\nabla \cdot (\epsilon(\mathbf{E}) \nabla V) = 0 \quad (3.16)$$

où \mathbf{E} est le champ électrique local ($\mathbf{E} = -\nabla V$). Une fois le champ de potentiel calculé, la permittivité effective est obtenue en écrivant l'égalité de l'énergie électrostatique exprimée en termes macroscopiques et en termes microscopiques :

$$\epsilon_{eff} \bar{E}^2 \Omega = \iiint \epsilon(\mathbf{E}) \|\mathbf{E}\|^2 d\Omega \quad (3.17)$$

où Ω est le volume total de l'échantillon.

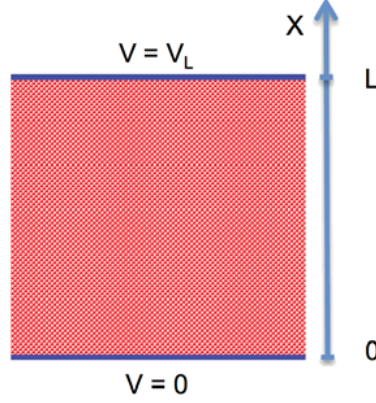


FIGURE 3.43 – Schéma représentant l'expérience simulée sur un matériau continu homogène équivalent.

3.6.2.2. Description microscopique

L'acquisition d'images 3D de la totalité du matériau réel ne permet pas de pouvoir capturer sa microstructure 3D, car elle est très petite devant sa dimension macroscopique. Il faudrait pouvoir générer des images de très grande taille contenant de nombreux pixels. Réaliser une modélisation directe de l'expérience comme celle proposée requiert donc une discrétisation du domaine de calcul avec suffisamment d'éléments de petite taille. Mais manipuler un problème aussi conséquent est généralement difficile et superflu. Une approche plus judicieuse consiste à réécrire le problème à résoudre à l'échelle d'un sous-échantillon représentatif. Ce sous-échantillon correspond finalement aux images tomographiques obtenues. Ce sont des sous-volumes de l'échantillon total mais qui le représente dans son intégralité : ils possèdent i) une taille inférieure aux longueurs caractéristiques globales de l'échantillon, ii) une taille supérieure aux longueurs caractéristiques locales, iii) suffisamment d'inclusions pour représenter le comportement moyen du matériau. Ainsi, la valeur de permittivité calculée à un champ moyen donné pour le matériau total sera la même que pour le sous-volume considéré. Dès lors, notre matériau modèle à l'échelle macroscopique peut être décrit comme étant constitué de cellules de taille l suffisamment petites devant L mais suffisamment grande pour être caractéristique du matériau (Fig. 3.44). L'expérience à réaliser est ainsi redéfinie à l'échelle locale. Il reste néanmoins à fixer les nouvelles conditions aux limites fermant le système.

La cellule de coordonnées X étant considérée comme un Volume Élémentaire Représentatif (VER), nous émettons l'hypothèse forte suivante : le matériau est périodique et le sous-volume considéré en est une cellule périodique. En considérant que le sous-volume est un VER, nous sous-entendons que ce sont les conditions aux limites internes qui dominent dans la détermination de la solution, et non celles sur les bords. La condition de périodicité est compatible avec ce raisonnement, et c'est finalement celle qui impose le moins de contraintes.

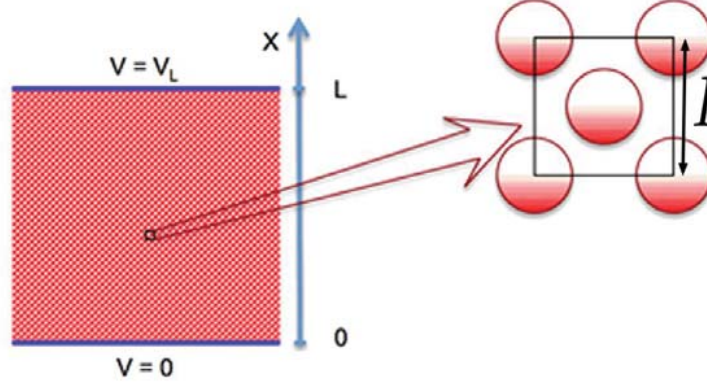


FIGURE 3.44 – Schéma représentant l'expérience à simuler et la cellule microscopique considérée.

A l'échelle microscopique, le problème (3.16) reste valide, et le potentiel V peut-être décomposé en une somme de deux termes :

$$V = \bar{E}(X + w) \quad (3.18)$$

où X est la coordonnée suivant laquelle la différence de potentiel est appliquée ($X \in [0, L]$).

$\bar{E}X$ représente le potentiel linéaire moyen au sein du milieu continu homogène équivalent, et $\bar{E}w$ la nouvelle inconnue qui représente l'écart en chaque point entre le potentiel réel et ce potentiel moyen. w est périodique dans toutes les directions, et donc continue.

En injectant (3.18) dans (3.16), le problème que doit vérifier w s'écrit :

$$\nabla \cdot (\epsilon(\mathbf{E}) \bar{E} \nabla(w + X)) = \bar{E} \left[\nabla \cdot (\epsilon(\mathbf{E}) \nabla w) + \frac{\partial \epsilon(\mathbf{E})}{\partial X} \right] = 0 \quad (3.19)$$

Et pour le champ électrique local, nous obtenons :

$$\mathbf{E} = -\nabla V = -\nabla [\bar{E}(X + w)] = -\bar{E}[\nabla w + \mathbf{e}_X] \quad (3.20)$$

où \mathbf{e}_X est le vecteur directeur suivant X .

Dès lors, l'équation (3.9) devient :

$$\epsilon(\mathbf{E}) = [\epsilon(0)^{-3} + B\|\mathbf{E}\|^2]^{-1/3} = [\epsilon(0)^{-3} + B\bar{E}^2\|\nabla w + \mathbf{e}_X\|^2]^{-1/3} \quad (3.21)$$

Le volume total Ω de l'échantillon a été redéfini comme étant constitué d'un nombre N de cellules (avec $N = L/l$ où l est la dimension de la cellule périodique suivant X). A partir de

(3.17), le calcul de la permittivité effective peut être ramené à un calcul sur le volume ω d'une cellule périodique suivant la direction X :

$$\epsilon_{eff} \bar{E}^2 \Omega = \epsilon_{eff} \bar{E}^2 N \omega = \sum_{i=1}^N \iiint \epsilon(\mathbf{E}) \|\mathbf{E}\|^2 d\omega \quad (3.22)$$

L'intégrale volumique étant la même pour chacune des cellules, (3.22) peut être ramené à un calcul de la permittivité effective local sur une cellule périodique :

$$\epsilon_{eff} \bar{E}^2 \omega = \iiint \epsilon(\mathbf{E}) \|\mathbf{E}\|^2 d\omega \quad (3.23)$$

3.6.2.3. Définition du problème microscopique sur la cellule périodique

L'étape suivante consiste à chercher la solution w . Le problème à résoudre sur la cellule périodique est déduit de (3.18) et (3.19). La variable w est reliée au potentiel V par la relation :

$$V = \bar{E}(w + X_N + x) \quad (3.24)$$

où X_N est la coordonnée macroscopique de la cellule considérée, et x est la coordonnée locale de la cellule suivant laquelle la différence de potentiel est imposée ($x \in [0, l]$).

Le problème local que doit vérifier w devient donc :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{E}) \nabla V] &= \nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{E}) \bar{E} \nabla(w + X_N + x)] = 0 \\ \left[\nabla \cdot (\epsilon(\mathbf{E}) \nabla w) + \frac{\partial \epsilon(\mathbf{E})}{\partial x} \right] &= 0 \end{aligned} \quad (3.25)$$

La continuité du flux du potentiel V entre deux régions locales i et j est exprimé par :

$$(\epsilon_i(\mathbf{E}) \nabla w_i) \cdot \mathbf{n}_{ij} = (\epsilon_j(\mathbf{E}) \nabla w_j) \cdot \mathbf{n}_{ij} + (\epsilon_j(\mathbf{E}) - \epsilon_i(\mathbf{E})) \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{n}_{ij} \quad (3.26)$$

où \mathbf{n}_{ij} est le vecteur normal à l'interface entre les régions i et j dirigé de i vers j . Les conditions spécifiées associées sont : périodicité suivant toutes les directions pour w , continuité de w entre deux régions et discontinuité du flux aux interfaces.

La discontinuité de la permittivité aux interfaces est introduite par le changement de variable pour w , et se traduit par des termes en saut de permittivité dans (3.25) et (3.26). La résolution des termes de ces équations est délicate, et il est plus pratique numériquement

de reposer le problème avec des termes moins complexes. Le nouveau problème à résoudre est construit autour du changement de variable $u = w + x$:

$$\nabla \cdot (\epsilon(\mathbf{E}) \nabla(u)) = 0 \quad (3.27)$$

Associé aux conditions aux limites suivantes :

$$\text{Périodicité de } w \text{ suivant } x \rightarrow u(x) = u(x + l) - l \quad (3.28.1)$$

$$\text{Périodicité de } u \text{ suivant } y \text{ et } z \quad (3.28.2)$$

$$\text{Aux interfaces } ij : u_i = u_j \text{ et } (\epsilon_i(\mathbf{E}) \nabla u_i) \cdot \mathbf{n}_{ij} = (\epsilon_j(\mathbf{E}) \nabla u_j) \cdot \mathbf{n}_{ij} \quad (3.28.3)$$

3.6.2.4. Discrétisation des équations

La méthode numérique employée est celle des volumes finis : les équations sont intégrées sur un volume de contrôle déterminé et ce sont ces intégrales qui sont discrétisées. Le domaine de calcul est discrétisé en $N_x \times N_y \times N_z$ voxels cubiques de côté DL . Les faces du cubes sont numérotés comme illustré en figure 3.45. Pour le voxel de coordonnées (i, j, k) , l'équation (3.27) est intégrée sur le volume de ce voxel :

$$\iiint \nabla \cdot (\epsilon(\mathbf{E}) \nabla u) d\omega = \iint (\epsilon(\mathbf{E}) \nabla u) \cdot \mathbf{n} d\gamma = DL^2 \sum_{f=1}^6 (\epsilon(\mathbf{E}) \nabla u) \cdot \mathbf{n} \Big|_{\gamma_f} = 0 \quad (3.29)$$

où f est l'indice de la face du voxel considérée.

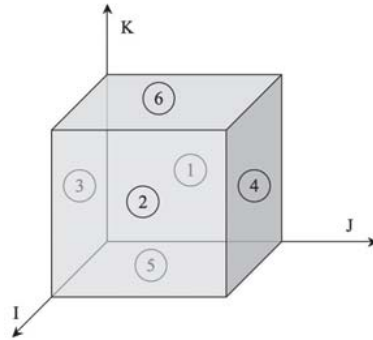


FIGURE 3.45. – Numérotation des faces du voxel utilisée.

Le flux à l'interface γ est obtenu à partir de la valeur de u à cette interface. u_γ est exprimé en fonction des autres variables en employant l'équation (3.28.3) :

$$(\epsilon_i(\mathbf{E}) \nabla u_i) \cdot \mathbf{n}_{ij} \Big|_{\gamma} = 2\epsilon_i(\mathbf{E}) \frac{u_\gamma - u_i}{DL} \quad (3.30)$$

où i est l'indice du voxel considéré, et j celui de son voisin.

Nous obtenons donc :

$$\begin{aligned} (\epsilon_i(\mathbf{E})\nabla u_i) \cdot \mathbf{n}_{ij} &= (\epsilon_j(\mathbf{E})\nabla u_j) \cdot \mathbf{n}_{ij} \\ 2\epsilon_i(\mathbf{E})\frac{u_\gamma - u_i}{DL} &= 2\epsilon_j(\mathbf{E})\frac{u_\gamma - u_j}{DL} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Donnant pour u_γ :

$$u_\gamma = \frac{\epsilon_j(\mathbf{E})u_j + \epsilon_i(\mathbf{E})u_i}{\epsilon_j(\mathbf{E}) + \epsilon_i(\mathbf{E})} \quad (3.32)$$

Si les deux permittivités sont égales, u_γ est égal à la moyenne des valeurs de u aux centres des voxels.

En introduisant (3.32) dans (3.30), cela nous donne :

$$(\epsilon_i(\mathbf{E})\nabla u_i) \cdot \mathbf{n}_{ij} = \left(2 \frac{\epsilon_i(\mathbf{E})\epsilon_j(\mathbf{E})}{\epsilon_j(\mathbf{E}) + \epsilon_i(\mathbf{E})} \right) \frac{u_j - u_i}{DL} = \epsilon(\mathbf{E})|_{\gamma_{ij}} \frac{u_j - u_i}{DL} \quad (3.33)$$

où le terme de droite correspond à l'expression classique avec la permittivité d'interface égale à la moyenne harmonique des permittivités.

L'équation (3.29) devient :

$$DL \sum_{f=1}^6 (\epsilon(\mathbf{E})\nabla u) \cdot \mathbf{n} \Big|_{\gamma_f} = -u_i \sum_{f=1}^6 \epsilon(\mathbf{E}) \Big|_{\gamma_f} + \sum_{f=1}^6 u_f \epsilon(\mathbf{E}) \Big|_{\gamma_f} = 0 \quad (3.34)$$

Cette relation permet de construire une matrice symétrique et très creuse. Les conditions aux limites (3.28.3) sont déjà prises en compte lors de la construction. Les conditions de périodicité suivant y et z (3.28.2) sont introduites en modifiant l'indice de certains voisins. Pour la direction x , il y a modification de l'indice de certains voisins et introduction d'un terme constant correspondant au décalage (3.28.1) qui sera placé au second membre : pour les voxels (i, j, k) avec $i = 1$, le voisin $(i - 1, j, k)$ devient (N_x, j, k) avec introduction du terme $-\epsilon_{\gamma_l} N_x DL$ qui passera dans le second membre. Il en est de même pour $i = N_x$.

La résolution du système linéaire construit à partir de l'équation (3.34) donne une estimation de u pour la valeur de \bar{E} et le champ permittivité utilisé.

La permittivité locale est donnée par la relation :

$$\epsilon(\mathbf{E}) = [\epsilon(0)^{-3} + B\|\mathbf{E}\|^2]^{-1/3} = [\epsilon(0)^{-3} + B\bar{E}^2\|\nabla u\|^2]^{-1/3} \quad (3.35)$$

Pour calculer le champ de permittivité connaissant le champ u , il nous faut calculer une estimation du gradient de u pour chaque voxel. Pour cela nous utilisons la moyenne des estimations du gradient sur les faces. En utilisant la notation de la figure 3.45, nous obtenons :

$$\nabla u \approx \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} \nabla u \cdot \mathbf{e}_x|_{\gamma_1} + \nabla u \cdot \mathbf{e}_x|_{\gamma_2} \\ \nabla u \cdot \mathbf{e}_x|_{\gamma_3} + \nabla u \cdot \mathbf{e}_x|_{\gamma_4} \\ \nabla u \cdot \mathbf{e}_x|_{\gamma_5} + \nabla u \cdot \mathbf{e}_x|_{\gamma_6} \end{array} \right\} = \frac{1}{DL} \left\{ \begin{array}{l} u_{\gamma_2} - u_{\gamma_1} \\ u_{\gamma_4} - u_{\gamma_3} \\ u_{\gamma_6} - u_{\gamma_5} \end{array} \right\} \quad (3.36)$$

où la relation (3.30) a été utilisée. Ceci nous permet d'avoir :

$$\nabla u \approx \frac{\delta u}{DL} = \frac{1}{DL} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\epsilon_i u_i + \epsilon_{i+1} u_{i+1}}{(\epsilon_{i+1} + \epsilon_i)} - \frac{\epsilon_i u_i + \epsilon_{i-1} u_{i-1}}{(\epsilon_{i-1} + \epsilon_i)} \\ \frac{\epsilon_i u_i + \epsilon_{j+1} u_{j+1}}{(\epsilon_{j+1} + \epsilon_i)} - \frac{\epsilon_i u_i + \epsilon_{j-1} u_{j-1}}{(\epsilon_{j-1} + \epsilon_i)} \\ \frac{\epsilon_i u_i + \epsilon_{k+1} u_{k+1}}{(\epsilon_{k+1} + \epsilon_i)} - \frac{\epsilon_i u_i + \epsilon_{k-1} u_{k-1}}{(\epsilon_{k-1} + \epsilon_i)} \end{array} \right\} \quad (3.37)$$

Pour chaque voxel nous calculons, en tenant compte des conditions de périodicité, $\delta u \approx \nabla u \, DL$ qui nous donne une approximation de $\|\nabla u\|^2$:

$$\|\nabla u\|^2 \approx \frac{\|\delta u\|^2}{DL^2} \quad (3.38)$$

Nous pouvons maintenant calculer le champ de permittivité.

Le calcul du champ de permittivité locale utilise une méthode de résolution par point fixe. Le système à résoudre est non-linéaire : nous avons besoin de connaître $\|\nabla u\|^2$ pour trouver $\epsilon(\mathbf{E})$, mais le champ u est calculé connaissant la permittivité (3.32). Lorsque le champ est nul (ou plus rigoureusement tend vers 0), la permittivité de la matrice est constante. L'effet de la distorsion du champ sera purement géométrique. Le calcul à *champ nul* nous donne donc une première estimation du champ de permittivité, permettant de trouver u . La solution engendrée est ensuite utilisée pour trouver la solution à l'itération suivante. Ainsi, la méthode du point fixe permet de construire, pour l'itération i et connaissant la solution à l'itération $i - 1$, un système linéaire : une première solution u est calculée, permettant de trouver $\|\nabla u\|$ et donc $\epsilon(\mathbf{E})$. Cette solution est réinjectée et une nouvelle itération est réalisée, et ainsi de suite jusqu'à convergence (lorsque l'erreur entre deux itérations est inférieure à l'erreur demandée, 10^{-6} en l'occurrence).

La permittivité effective est calculée en repartant de l'équation (3.23) qui donne sous forme discrétisée :

$$\epsilon_{eff} \bar{E}^2 N_x N_y N_z DL^3 = DL^3 \sum_{voxels} \epsilon(\mathbf{E}) \|E\|^2 \quad (3.39)$$

où nous avons supposé que la permittivité et l'amplitude du champ électrique sont constantes par voxel. En développant l'expression du champ électrique local, on obtient :

$$\epsilon_{eff} \bar{E}^2 N_x N_y N_z = \sum_{voxels} \epsilon(\mathbf{E}) \bar{E}^2 \|\nabla u\|^2 \quad (3.40)$$

Ce qui peut se reformuler en utilisant (3.38) :

$$\epsilon_{eff} = \frac{\sum_{voxels} \epsilon(\mathbf{E}) \|\delta u\|^2}{DL^2 N_{xyz}} \quad (3.41)$$

3.6.2.5. Décompositions des effets non-linéaires

A partir de la définition de u , le module au carré de son gradient devient :

$$\|\nabla u\|^2 = \|\nabla w\|^2 + 2 \frac{\partial w}{\partial x} + 1 \quad (3.42)$$

Les deux premiers termes du membre de droite vont prendre en compte les effets des écarts du champ de potentiel par rapport au champ moyen. Ce dernier est pris en compte par le dernier terme.

Lors du calcul de la permittivité en fonction du champ électrique, deux effets vont se combiner :

- L'effet de la géométrie et de l'évolution de la permittivité de la matrice avec le champ moyen uniquement. Dans ce cas, les effets des perturbations locales du champ électrique sont négligés ce qui revient à ne pas prendre en compte les termes en w dans l'équation (3.39). $\|\nabla u\|^2$ est alors considéré comme égal à 1.
- L'effet des perturbations locales du champ électrique.

Nous proposons par la suite de comparer les résultats obtenus en prenant en compte uniquement les effets de la géométrie et la combinaison des effets locaux et de la géométrie.

3.6.2.6. Mise sous forme adimensionnelle du problème

L'adimensionnement permet de s'affranchir des changements d'unités en définissant des variables de références qui dépendent du milieu considéré.

Introduisons les valeurs de références :

- Une longueur de référence : DL (la taille des voxels)
- Une tension de référence : $V_{ref} = \overline{E} DL$

L'opérateur ∇ est lui aussi rendu adimensionnel :

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial X^*} \frac{\partial X^*}{\partial X} = \frac{1}{DL} \nabla^* \quad (3.43)$$

Et pour la variable u :

$$u^* = \frac{u}{DL} \quad (3.44)$$

La forme adimensionnelle du problème à résoudre apparaît :

$$\nabla \cdot (\epsilon(\mathbf{E}) \nabla(u)) = \frac{1}{DL^2} \nabla^* \cdot (\epsilon(\mathbf{E}) \nabla^*(u)) = \frac{1}{DL} \nabla^* \cdot (\epsilon(\mathbf{E}) \nabla^*(u^*)) = 0 \quad (3.45)$$

La permittivité est déjà un paramètre adimensionnel, ce qui laisse supposer qu'aucun autre adimensionnement n'est nécessaire. Cependant, pour réduire le nombre de paramètres il est plus pertinent de choisir une permittivité de référence. La permittivité des inclusions ne varie pas avec le champ électrique, elle est donc la plus adaptée. La permittivité adimensionnelle est donné par :

$$\epsilon^*(X, E) = \frac{\epsilon(X, E)}{\epsilon_{ref}} \quad (3.46)$$

Les conditions aux limites macroscopiques du système sont :

$$\begin{aligned} V^* &= 0 \text{ en } X^* = 0 \\ V^* &= V_L^* \text{ en } X^* = L^* \end{aligned} \quad (3.47)$$

Et aux interfaces internes :

$$(\epsilon_i^*(\mathbf{E})\nabla^*V_i^*) \cdot \mathbf{n}_{ij} = (\epsilon_j^*(\mathbf{E})\nabla^*V_j^*) \cdot \mathbf{n}_{ij} \quad (3.48)$$

Les conditions aux limites microscopiques du système sont :

$$\begin{aligned} &\text{Périodicité de } u \text{ suivant } Y \text{ et } Z. \text{ Suivant } X \rightarrow u(x) = u(x+l) - l \\ &\text{Périodicité de } u^* \text{ suivant } Y \text{ et } Z. \text{ Suivant } X \rightarrow u^*(x^*) = u^*(x^* + l^*) - l^* \\ &\text{avec } l^* = \frac{NXDL}{DL} = NX \\ &\text{Aux interfaces internes } ij : u_i = u_j \text{ et } (\epsilon_i^*(\mathbf{E})\nabla^*u_j^*) \cdot \mathbf{n}_{ij} = (\epsilon_i^*(\mathbf{E})\nabla^*u_j^*) \cdot \mathbf{n}_{ij} \end{aligned} \quad (3.49)$$

La permittivité locale est reliée aux grandeurs adimensionnelles par les relations suivantes :

$$\epsilon^*(\mathbf{E}) = \frac{\epsilon(\mathbf{E})}{\epsilon_{ref}} = \frac{[\epsilon(0)^{-3} + B\|\mathbf{E}\|^2]^{-1/3}}{\epsilon_{ref}} = [\epsilon^*(0)^{-3} + (\epsilon_{ref})^3 B \bar{E}^2 \|\nabla^*u^*\|^2]^{-1/3} \quad (3.50)$$

Les paramètres adimensionnels qui apparaissent dans (3.50) sont $\epsilon^*(0)$ et $(\epsilon_{ref})^3 B \bar{E}^2$. ∇u est déjà une grandeur adimensionnelle.

La permittivité effective est donnée par :

$$\epsilon_{eff}^* = \frac{\sum_{voxels} \epsilon^*(\mathbf{E}) \|\nabla^*u^*\|^2}{N_x N_y N_z} \quad (3.51)$$

3.6.2.7. Redéfinition du problème adimensionnel à résoudre

Le problème à résoudre est toujours le même : l'évolution de la permittivité effective du matériau composite est calculée en fonction du champ électrique moyen appliqué aux différentes frontières de l'échantillon. Les paramètres définissant le problème sont :

- La microgéométrie définie par l'image 3D considérée comme représentative de l'ensemble du matériau.
- La dimension physique de l'image définie par DL (la taille des voxels cubiques).
- La permittivité de la matrice. Elle suit la loi de Johnson (3.9) définie à partir de deux paramètres qui sont la permittivité à champ nul $\epsilon(0)$ et le coefficient non-linéaire B .
- La permittivité des inclusions qui est constante et égale à ϵ_{ref} .
- Le champ moyen appliqué \bar{E} .

En rendant le problème adimensionnel, le nombre de paramètres à étudier est réduit à :

- La microgéométrie de l'image 3D.
- La loi de Johnson et ses paramètres $\epsilon^*(0)$ et $(\epsilon_{ref})^3 B \bar{E}^2$.

Les permittivités locales sont données par :

$$\begin{aligned} \epsilon_{ref}^* &= 1 \text{ pour les inclusions} \\ \epsilon^*(\mathbf{E}) &= [\epsilon^*(0)^{-3} + (\epsilon_{ref})^3 B \bar{E}^2 \|\nabla^* u^*\|^2]^{-1/3} \text{ pour la matrice} \end{aligned} \quad (3.52)$$

Le problème adimensionnel est donc identique au problème dimensionné. Dans les expressions des permittivités, seule la longueur de référence DL n'apparaît pas. Il n'y a donc pas d'effet de taille.

3.6.3. Modélisation de la permittivité effective à champ nul

Pour tester la validité du modèle proposé, nous allons réaliser des simulations en ne considérant pas les effets du champ électrique. Nous disposons de plusieurs mesures de la permittivité à champ quasi nul ($E \approx 0$) en fonction de la température dans les directions parallèles et perpendiculaires aux inclusions. Pour $E = 0$, le coefficient décrivant la non-linéarité ferroélectrique en champ disparaît (3.52) et les paramètres adimensionnels à définir sont la microgéométrie du matériau et la permittivité du composite à champ nul $\epsilon^*(0)$. La microgéométrie est donnée par l'image 3D si celle-ci est considérée comme représentative du matériau, la seule inconnue restante est $\epsilon^*(0)$. Pour la déterminer, sa valeur numérique est calée avec les valeurs de permittivité des courbes expérimentales. Trois exemples illustrant la démarche employée sont proposés.

a) La problématique du seuillage de l'image pour le volume de calcul

Dans un premier temps, plusieurs sous-volumes ont été extraits des images 3D en niveaux de gris en étant considérés comme représentatifs de la microstructure du matériau. Ces volumes doivent ensuite être binarisés pour ne contenir que la géométrie des inclusions. Le processus de segmentation est généralement une étape délicate et de nombreuses méthodes existent dans la littérature, toutes les présenter dépasse le cadre de cette thèse. Compte-tenu du caractère bimodal marqué des histogrammes (Fig. 3.16d), la segmentation des inclusions de MgO ne pose pas de réelles difficultés. Elle s'effectue en étant aiguillée par deux éléments :

- L'utilisation d'une méthode automatique éprouvée pour déterminer statistiquement un premier seuil. Nous avons choisi la méthode d'Otsu [128].
- La valeur théorique de la fraction volumique de MgO dispersée dans la matrice pour ajuster à la main la valeur déterminée statistiquement.

La fraction volumique de l'inclusion diélectrique joue un rôle majeur dans la redistribution du champ électrique, et donc dans le calcul des propriétés effectives. Une étude de sensibilité sur la valeur seuil a été menée sur l'échantillon AM507 (BST 60/40 + 4 % de MgO). Pour cette composition, la fraction volumique théorique de MgO a été estimée à 7,96 %. Le tableau 3.2 présente les résultats d'un calcul de permittivité effective, pour lequel la fraction volumique varie suivant la valeur du seuil choisie. Les valeurs obtenues montrent très clairement qu'une variation de quelques pourcents modifie fortement la permittivité, et l'effet est accentué dans la direction perpendiculaire. Fixer la fraction volumique permet donc de s'affranchir d'un paramètre supplémentaire et de se conformer au mieux aux données réelles. La figure 3.46 illustre pour le même échantillon la variation de la fraction volumique avec la valeur du seuil (ici les niveaux de gris sont codés sur 16 bits). Une valeur proche de 38000 correspond à la fraction volumique théorique. La méthode d'Otsu détermine un seuil égal à 37895. Nous choisissons un seuil à 37900 en fonction des caractéristiques visuelles de l'image. Cela permet d'éviter une sur-segmentation des inclusions. La fraction volumique obtenue est de 7,84 %, ce qui est comparable à la valeur théorique. Cette valeur de fraction volumique sera celle utilisée pour toutes les simulations.

Fraction volumique 3D de MgO (%)	Permittivités calculées	
	Parallèle	Perpendiculaire
5,63	5397,00	4430,06
7,84	5219,70	4174,30
10,29	5026,77	3935,02

TABLEAU 3.2 – Variation de la permittivité effective en fonction de la fraction volumique.

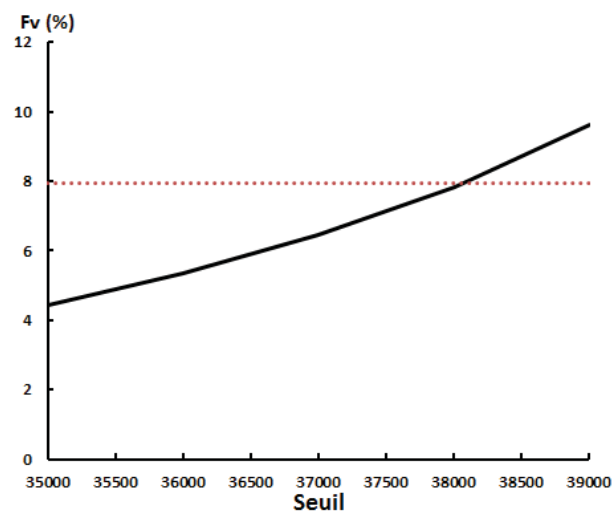


FIGURE 3.46 – Variation de la fraction volumique en fonction de la valeur du seuil de l'image pour l'échantillon AM507.

La droite rouge en pointillés indique la fraction volumique théorique estimée.

b) Modélisation à champ nul de la permittivité anisotrope d'un composite à matrice hétérogène

Un premier essai est réalisé sur l'échantillon AD073 pour lequel nous disposons d'une image 3D de la microstructure des inclusions (Fig. 3.47a) ainsi que de la mesure de la permittivité diélectrique en fonction de la température réalisée dans les deux directions (Fig. 3.48). Le point d'inflexion des deux courbes situé à une température de 280 K est utilisé pour caler les valeurs de référence des permittivités à champ nul en considérant qu'à une température donnée, la permittivité est constante. La permittivité du MgO qui est notre permittivité de référence est également constante aux températures de mesure. La valeur adimensionnelle de la permittivité de la matrice a été fixée à 315 et celle des inclusions à 1. Les résultats obtenus après dimensionnement par la permittivité de référence sont synthétisés dans le tableau 3.3 et projetés sur les courbes de permittivités mesurées (Fig. 3.48).

Les simulations obtenues n'ont pas donné de résultats probants. En effet, l'écart de permittivité entre la direction parallèle et la direction perpendiculaire est fortement sous-estimé : il est de 1331,20 pour la mesure, contre seulement 582,94 pour le calcul. Trois hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette grande différence : soit le modèle ne considère pas correctement la géométrie du système et doit être remis en cause, soit le volume de calcul n'est pas représentatif, ou bien le comportement de la matrice pose problème. Gageons que le modèle que nous utilisons n'a pas encore montré toutes ses limites et que la représentativité du volume n'est pas mise en cause puisqu'il s'agit d'un VER. Il reste le problème de la matrice. Les caractérisations microstructurales réalisées sur cet échantillon avaient montrées la forte hétérogénéité de la matrice en lien avec l'effet de *pinning* des MgO : les petits grains sont localisés autour des inclusions, tandis que les grains plus gros forment des *barrières* autour de ces zones. Il est également admis que les grains de BST de tailles importantes ont une permittivité plus élevée que des grains de petites tailles. A la lueur de ces constatations, la microstructure de la matrice doit être reconsidérée, mais la tomographie ne permet pas de retrouver la distribution spatiale des gros grains de BST par rapport aux petits. Pour pallier ce problème, et compte tenu de la figure 3.47c, un modèle simple est proposé pour rendre la matrice hétérogène. Les *barrières* formées par les gros grains de BST peuvent être apparentés à des blocs recoupant parfois les grains de MgO (Fig. 3.47b). Les nouvelles valeurs adimensionnelles des deux matrices (à petits grains (PG) et gros grains (GG)) sont données dans le tableau 3.3. Cette fois-ci, les résultats numériques se rapprochent des résultats expérimentaux (Fig. 3.48). Le modèle prend bien en compte la nouvelle géométrie. La morphologie simplifiée de la matrice à gros grains permet d'augmenter le contraste de permittivité entre les deux directions. Cependant, elle n'est pas représentative de la microstructure réelle. Nous choisissons de réaliser la simulation sur un

échantillon dont la matrice est homogène en taille de grains pour nous affranchir de ce paramètre supplémentaire et morphologiquement complexe à quantifier.

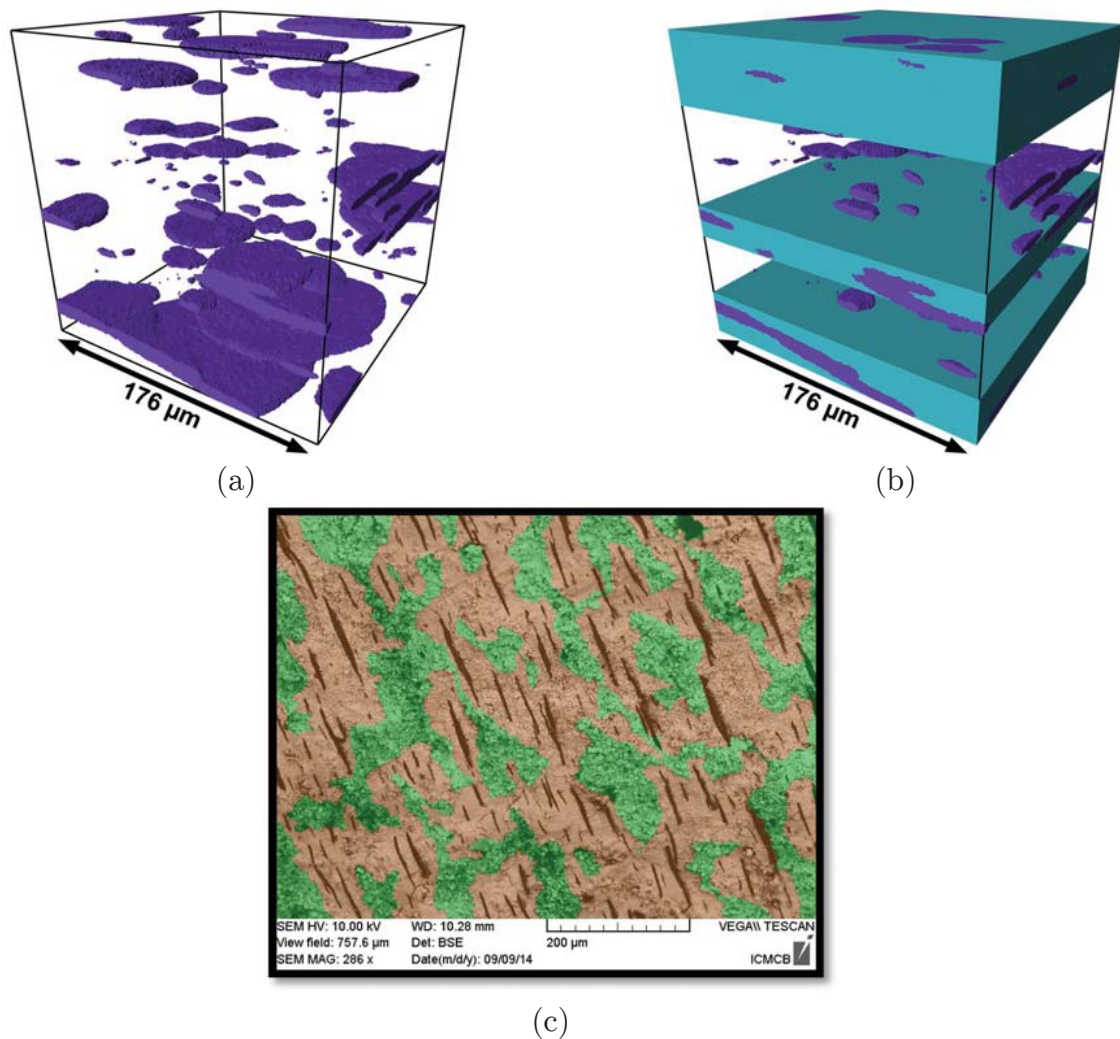


FIGURE 3.47 – Géométries extraites pour l'échantillon AD073.

a) Rendu volumique 3D des inclusions. La matrice est homogène. b) Ajout d'une matrice à gros grains de permittivité plus importante pour simuler la microstructure à gros grains de la matrice visible en vert sur l'image MEB (c).

Echantillon AD073	Permittivités Adimensionnelles		Simulations numériques		Résultats expérimentaux	
	Matrice	Inclusions	Parallèle	Perpendiculaire	Parallèle	Perpendiculaire
Matrice homogène	315	1	2627,86	2044,92	2639,60	1308,40
Matrice hétérogène	520 (GG) 135 (PG)	1	2563,60	1500,92	2639,60	1308,40

Tableau 3.3 – Comparaisons des résultats expérimentaux et numériques de la permittivité à champ nul (T° de 280,5 °K) obtenus pour l'échantillon AD073.

Pour la matrice, GG signifie gros grains et PG petits grains.

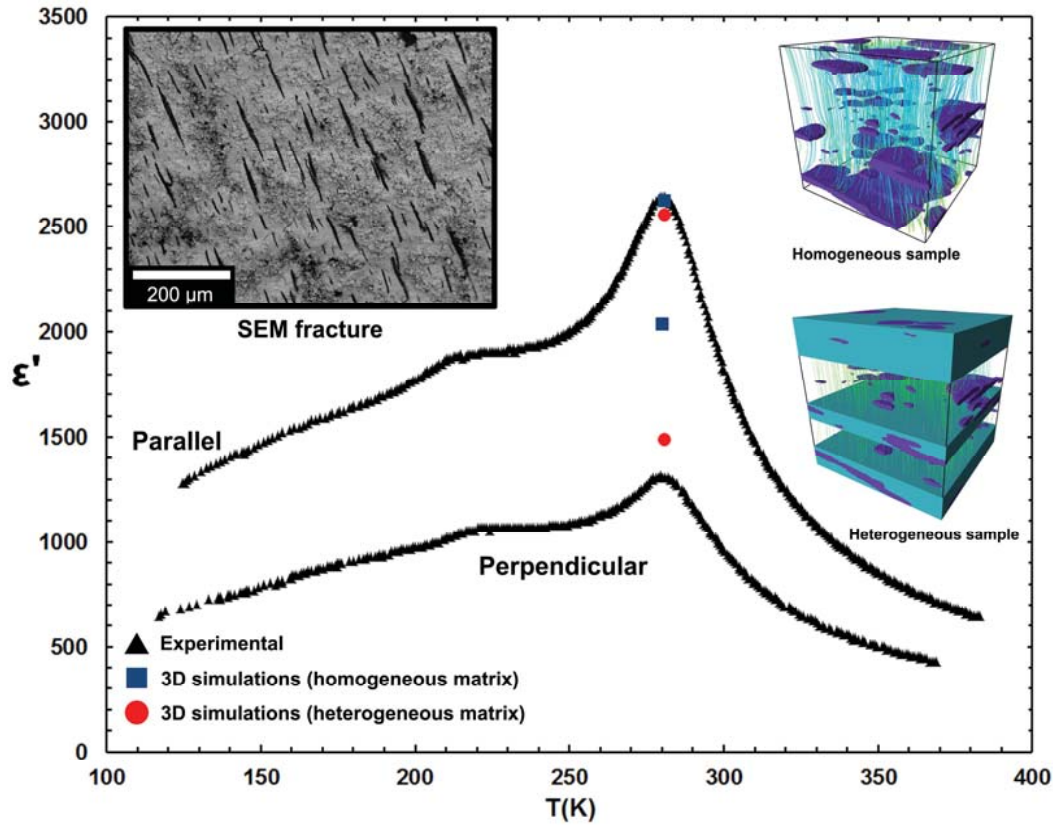


FIGURE 3.48 – Comparaisons expérimentales et numériques des valeurs de permittivité mesurées dans les directions parallèles et perpendiculaires aux inclusions pour l'échantillon AD073.

- c) Modélisation à champ nul de la permittivité anisotrope d'un composite à matrice homogène

Pour le second exemple, l'échantillon considéré (AM507) possède une matrice homogène. Un sous volume de $300 \times 300 \times 300$ voxels ($120 \times 120 \times 120 \mu m^3$) est extrait du volume total (l'acquisition a été réalisée sur le microtomographe Xradia Versa). Nous disposons de mesures expérimentales de la permittivité en température réalisées dans les directions parallèles et perpendiculaires. Pour différentes températures, la permittivité du composite est ajustée dans la direction parallèle en modifiant la valeur de la permittivité de la matrice. Une fois les permittivités calées dans la direction parallèle, le calcul est relancé avec les mêmes valeurs pour la matrice et les inclusions dans la direction perpendiculaire. Pour les quatre températures testées, des résultats très proches des valeurs expérimentales ont été obtenus, démontrant la bonne prise en compte par le modèle des effets de distorsions du champ électrique induits par la présence des inclusions (Fig 3.49). La permittivité obtenue dans la direction parallèle n'est que peu influencée par la présence des inclusions. Il s'agit tout au plus d'un effet de dilution de la permittivité en fonction de la fraction volumique de MgO. Il est donc raisonnable de penser que réaliser un calcul 2D dans

cette direction doit donner des résultats proches. En revanche, les effets de la géométrie des inclusions se font plus ressentir dans la direction perpendiculaire et ne devraient pas être compatibles avec un calcul en deux dimensions. Pour tester cette hypothèse, une section possédant la même fraction volumique de MgO que le sous-volume en est extraite. Les valeurs de la permittivité de la matrice déterminées pour le calcul 3D ne sont pas modifiées et la simulation est lancée dans les deux directions. Comme attendu, les résultats obtenus dans la direction parallèle sont très proches des calculs 3D. Dans la direction perpendiculaire, les valeurs de permittivité sont systématiquement sous-estimées, confirmant la nécessité d'utiliser un volume décrivant une géométrie 3D plutôt que des sections bidimensionnelles qui ne sont qu'une approximation de la structure réelle.

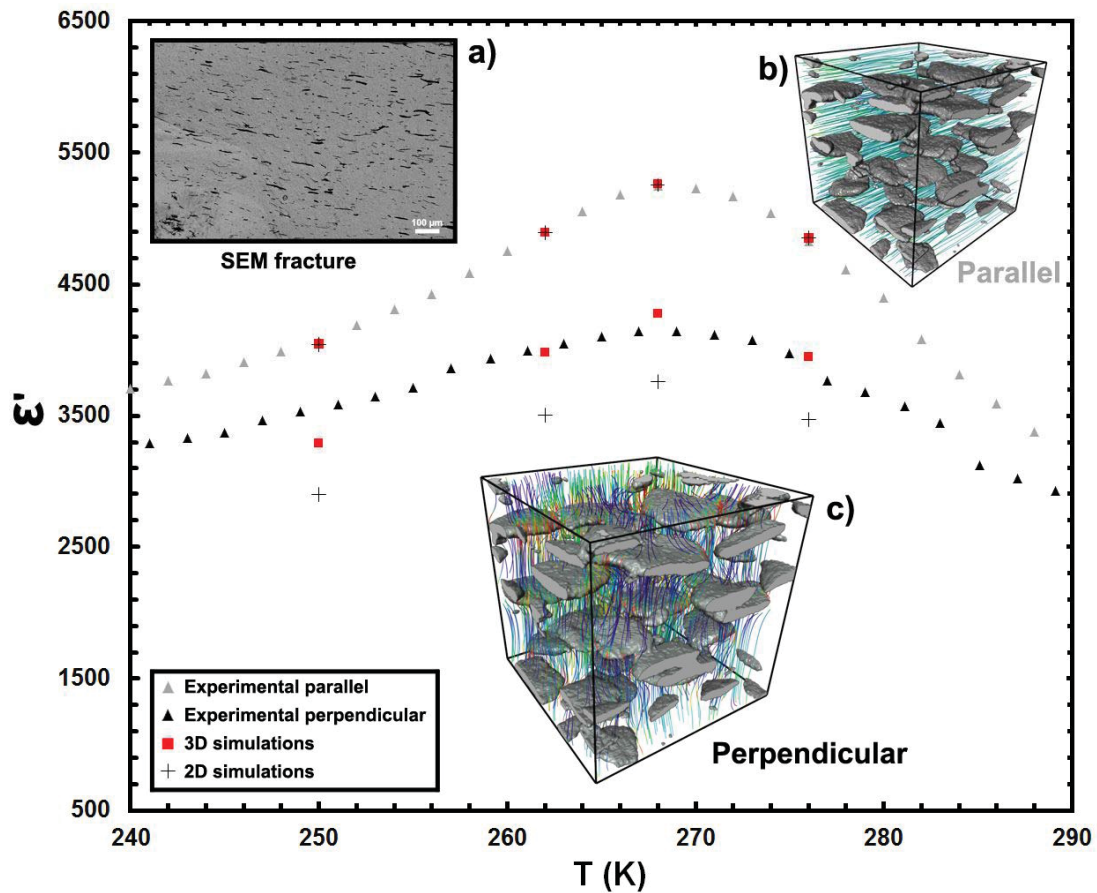


FIGURE 3.49 – Comparaisons expérimentales et numériques de la permittivité à champ nul pour le composite AM507 ($B_6S_4T_{icmb} + 4\% \text{ MgO}$) [106].

a) Image MEB sur fracture montrant l'homogénéité de la matrice. b) et c) Rendu volumique 3D des inclusions (en gris) et du champ électrique calculé.

d) Modélisation à champ nul de la permittivité d'un composite isotrope à matrice homogène

Pour ce troisième exemple, le modèle est appliqué au composite isotrope ($B_{65}S_{35}T + \text{MgO1600} - \text{AQ077}$). La méthodologie employée est la même : un sous volume représentatif

est extrait puis les valeurs de la permittivité de la matrice sont calées sur les courbes mesurées expérimentalement dans la direction parallèle. Les calculs sont ensuite réalisés dans la direction perpendiculaire. La perturbation du champ électrique par la nouvelle géométrie est de nouveau bien prise en compte par le modèle pour les quatre températures testées et rend compte de la faible anisotropie (Fig. 3.50).

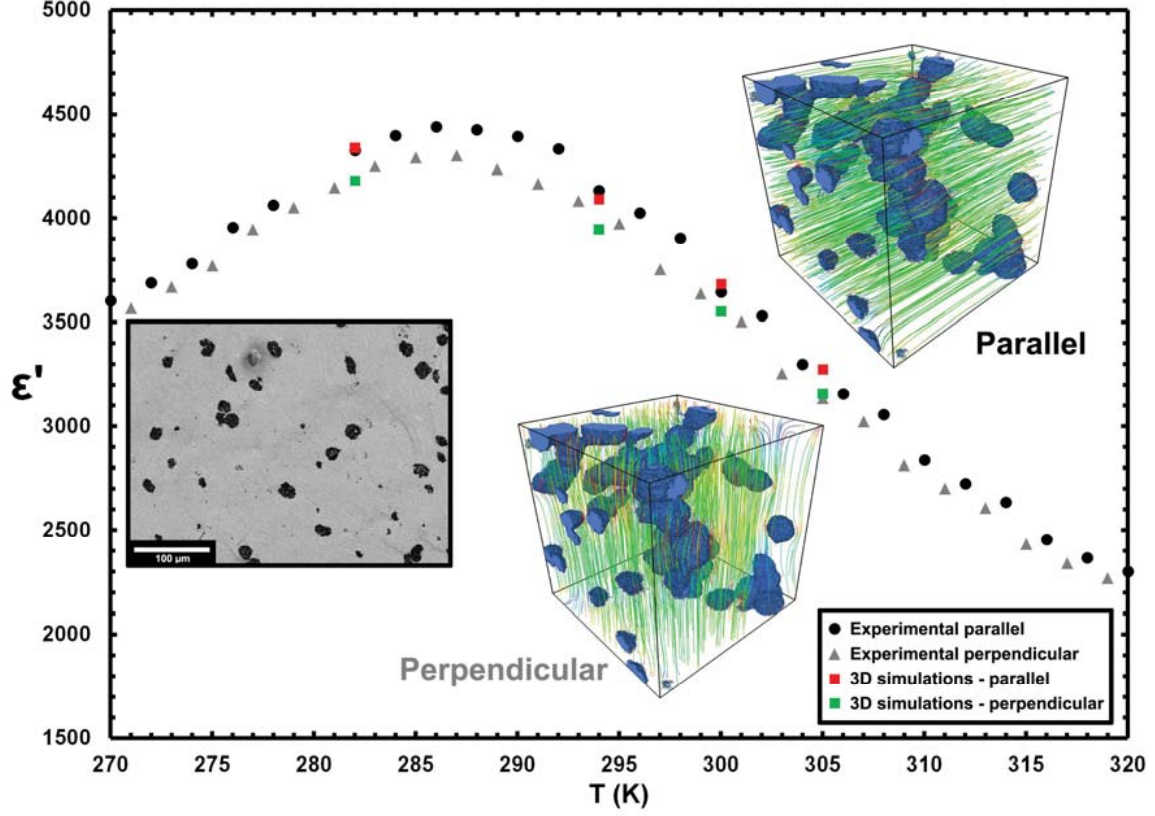


FIGURE 3.50 - Comparaisons expérimentales et numériques de la permittivité à champ nul pour le composite AQ077 ($B_{65}S_{35}T_{icmcb} + 4\% \text{ MgO1600}$) (AQ077).

3.6.4. Modélisation de la permittivité effective à champ non nul : validation de la loi de Johnson.

L'objectif est de comparer le modèle avec les mesures expérimentales obtenues sur l'échantillon AM507 pour des champs non nuls (dans la gamme 0 - 40 kV/cm), et donc de vérifier si la loi de comportement de la matrice est la loi de Johnson. Si elle suit bien la loi, alors les mêmes paramètres adimensionnels que pour l'étude à champs nuls doivent être déterminés, à savoir la microgéométrie définie par l'image 3D et la permittivité de la matrice à champ nul $\epsilon^*(0)$. Nous avons vu que l'autre paramètre adimensionnel de la loi de Johnson est $(\epsilon_{ref})^3 B \bar{E}^2$. En reportant les points expérimentaux et numériques dans le repère $[(\epsilon_{ref})^3 B \bar{E}^2, \epsilon_{eff}^*]$, si la matrice suit la loi de Johnson alors l'ensemble des points expérimentaux et numériques doivent se superposer.

A partir de l'échantillon AM507 microtomographié à l'ESRF, un sous-volume représentatif de 500 pixels au cube ($140 \times 140 \times 140 \mu\text{m}^3$) est extrait. La valeur de la permittivité adimensionnelle de la matrice est fixée à 239, ce qui donne une bonne correspondance des valeurs de permittivité du composite à champ nul dans les deux directions. Le calcul est ensuite réalisé en incrémentant la valeur du champ. Le coefficient B est égal à $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{kV}^{-2}$ [127]. Les résultats obtenus (Fig. 3.51) montrent que les valeurs de permittivités calculées sont largement surestimées par rapport aux valeurs expérimentales. Il faut appliquer un champ électrique très élevée (au-delà de 60 kV/cm) pour retrouver l'allure de la courbe de permittivité prédite par la loi de Johnson.

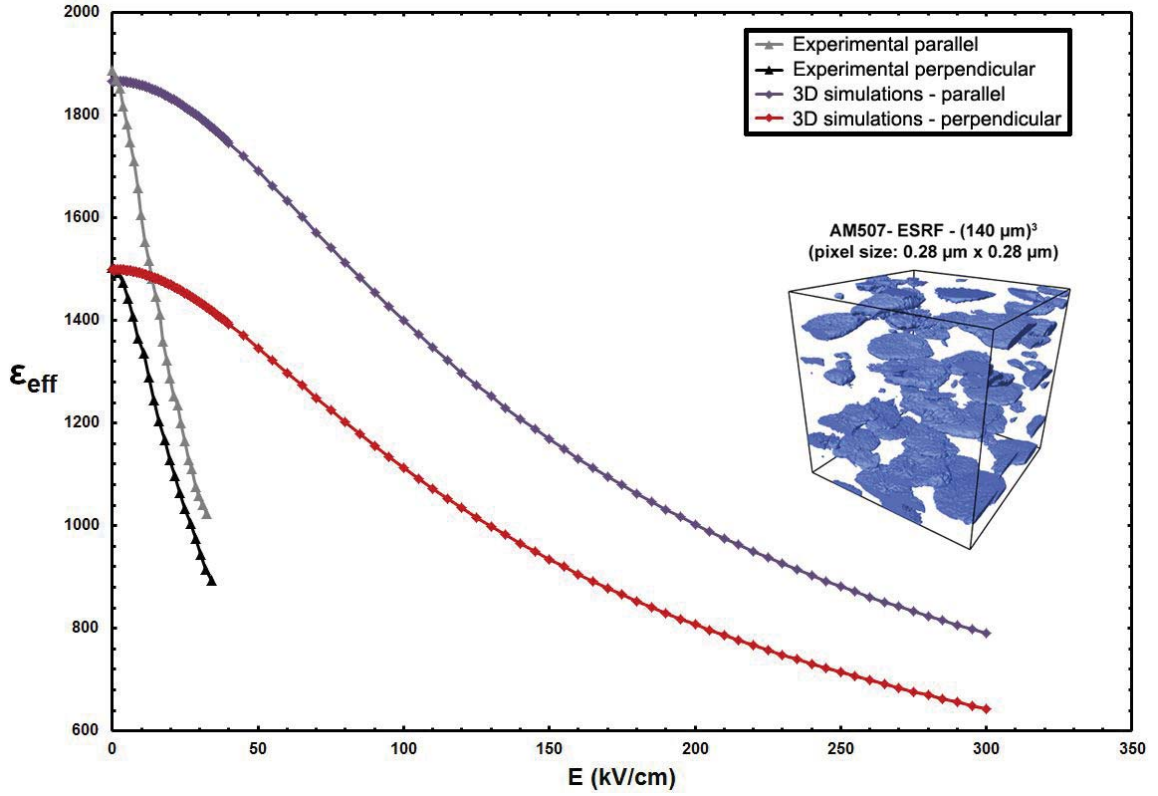


FIGURE 3.51 – Application du modèle de calcul de la permittivité effective sur les résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon AM507 ($B_6S_4T_{icmb} + 4 \text{ \% MgO}$).

La valeur du coefficient non-linéaire utilisé est $B_{Num} = 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{kV}^{-2}$

Essayons d'analyser le problème pour comprendre pourquoi les courbes présentent de telles différences. Le coefficient B décrit la réponse non-linéaire en champ électrique du matériau. C'est donc une propriété intrinsèque. La valeur numérique de B a été fixée. La valeur expérimentale B_{Exp} , elle, est inconnue. En réalisant les calculs à champs nuls, nous avons pu déterminer pour les deux systèmes (numérique et expérimental) des valeurs de ϵ_{eff} équivalentes dans les deux directions. A champs non-nuls, chaque valeur de ϵ_{eff} correspond à une mesure avec un champ électrique E_{Exp} et à un calcul avec un champ électrique E_{Num} . Ces deux valeurs de champ sont reliées avec le paramètre adimensionnel $(\epsilon_{ref})^3 B \bar{E}^2$ et nous avons donc la relation suivante :

$$\begin{aligned} B_{Num} E_{Num}^2 &= B_{Exp} E_{Exp}^2 \\ \frac{B_{Num}}{B_{Exp}} &= \frac{E_{Exp}^2}{E_{Num}^2} = \left(\frac{1}{\varphi}\right)^2 \end{aligned} \quad (3.53)$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} E_{Num} &= \varphi E_{Exp} \\ B_{Exp} &= \varphi^2 B_{Num} \end{aligned} \quad (3.54)$$

Il apparaît que les points expérimentaux peuvent être translatés le long de l'abscisse en étant multipliés par un coefficient φ . Pour trouver la valeur de B_{Exp} , il suffit donc de déterminer la valeur du rapport des deux champs électriques. Ce rapport doit être déterminé de manière statistique car les points mesurés expérimentalement et les points calculés sont entachés d'erreur.

On se propose de reformuler le problème de la façon suivante :

Trouver φ et τ , deux nombres réels, tel que l'écart entre le nuage de points $(E_{Exp}, \epsilon_{Exp})$ et le nuage de points $(\varphi E_{Num}, \tau \epsilon_{Num})$ soit minimal.

Pour ce genre de problème, l'approche classique consiste à minimiser la somme du carré des distances entre les couples de points des deux nuages qui peuvent être considérés comme similaires. Ici, cette approche n'est pas appropriée car les deux nuages de points à disposition sont trop éloignés. La procédure utilisée est la suivante :

1) Calculer τ en recalant les deux valeurs à champ nul :

$$\begin{aligned} \epsilon_{Exp//}(0) &\approx \tau \epsilon_{Num//}(0) \\ \epsilon_{Exp\perp}(0) &\approx \tau \epsilon_{Num\perp}(0) \end{aligned} \quad (3.55)$$

La valeur optimale de τ est obtenue en minimisant la somme du carré des écarts, donnant :

$$\tau = \frac{\epsilon_{Exp//}(0) \epsilon_{Num//}(0) + \epsilon_{Exp\perp}(0) \epsilon_{Num\perp}(0)}{\epsilon_{Num//}(0)^2 + \epsilon_{Num\perp}(0)^2} \quad (3.56)$$

La permittivité de référence (celle des inclusions) ne varie pas. Elle devrait donc en toute rigueur servir au calage. Cependant, l'effet de la variation du contraste de permittivité entre les inclusions et la matrice (correspondant au rapport entre la permittivité adimensionnelle de la matrice et la permittivité adimensionnelle des inclusions) lorsque le champ appliqué varie reste très faible et peut donc être négligé. Il est donc en première approximation légitime de faire le calage sur la valeur de la permittivité de la matrice à champ nul.

- 2) Pour chaque valeur de ϵ_{Exp} , les valeurs de $\tau\epsilon_{Num}$ correspondant à une permittivité immédiatement supérieure ($\tau\epsilon_{Num}^+$) et inférieure ($\tau\epsilon_{Num}^-$) sont déterminées. La valeur de E_{Num}^Δ correspondante à ϵ_{Exp} est calculée par interpolation linéaire entre les deux points ($E_{Num}^+, \tau\epsilon_{Num}^+$) et ($E_{Num}^-, \tau\epsilon_{Num}^-$).
- 3) La série de points expérimentaux (E_{Exp}, ϵ_{Exp}) et la série calculée ($E_{Num}^\Delta, \epsilon_{Exp}$) ont le même nombre d'éléments. Elles vont être calées en multipliant E_{Num}^Δ par le nombre réel φ qui devra minimiser l'écart entre ces deux séries. Cet écart est défini comme la somme des carrés des distances entre les points :

$$\delta = \sum_i (\varphi E_{Num}^\Delta - E_{Exp})^2 \quad (3.57)$$

où i est l'indice des couples de points de la série qui vient d'être construite.

- 4) La dérivée de δ par rapport à φ est calculée. Le minimum δ de correspond à une valeur nulle de cette dérivée. Le coefficient φ est donné par :

$$\varphi = \frac{\sum_i E_{Num}^\Delta E_{Exp}}{\sum_i (E_{Num}^\Delta)^2} \quad (3.58)$$

Pour résumer, la procédure de calage se déroule de la façon suivante. La permittivité de la matrice est calée à champ nul en première approximation ($\epsilon_{matrice}(0) = 239$). Les calculs sont ensuite effectués en appliquant le champ électrique et en prenant B_{Num} égale à $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{kV}^{-2}$. La valeur maximale du champ électrique appliqué est déterminée lorsque les valeurs numériques des permittivités atteignent les valeurs minimales des permittivités expérimentales. Le coefficient τ est estimé comme décrit dans les paragraphes précédents, corrigeant $\epsilon_{matrice}(0)$ à 234,174. Puis pour chacune des séries (parallèle et perpendiculaire, numérique et expérimentale), nous estimons la valeur de φ pour déterminer le paramètre $B_{Exp} = \varphi B_{Num}$. L'application de la procédure nous donne un coefficient $\varphi_{//}$ dans la direction parallèle différent du coefficient φ_{\perp} dans la direction perpendiculaire. Cela conduit aux valeurs de B_{Exp} suivantes :

$$\begin{aligned} B_{Exp} &= \varphi B_{Num//} = 3,885 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{kV}^{-2} \\ B_{Exp} &= \varphi B_{Num\perp} = 2,601 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{kV}^{-2} \end{aligned}$$

Les résultats obtenus après calage sont présentées en figure 3.52. et 3.53. Deux constatations peuvent être faites : i) il existe une anisotropie géométrique due à la présence des inclusions. Cette affirmation a été mise en avant par les mesures expérimentales sur l'ensemble des échantillons, et est confirmée par la modélisation ; ii) il existe une

anisotropie du coefficient non-linéaire de la loi de Johnson. Or, la loi de Johnson est une loi isotrope. En effet, la permittivité locale est un scalaire qui est fonction du module du champ local mis au carré. Elle ne prend donc pas en compte l'orientation du champ électrique local. Cette anisotropie n'est possible que parce que les perturbations du champ local sont très petites devant le champ moyen appliqué. C'est ce qui est visible si l'on compare les calculs complets (qui prennent en compte la géométrie et les perturbations locales) aux calculs sans prises en comptes des effets locaux (calculs SEL sur les figures 3.52 et 3.53) : ils sont quasiment identiques dans la direction parallèle, et très légèrement différents dans la direction perpendiculaire (Fig. 3.54). Il n'y donc que peu d'effets des perturbations locales sur la permittivité locale. Dans ce cas, nous pouvons considérer que c'est la géométrie qui domine sur les effets locaux et le champ moyen pour l'anisotropie de B .

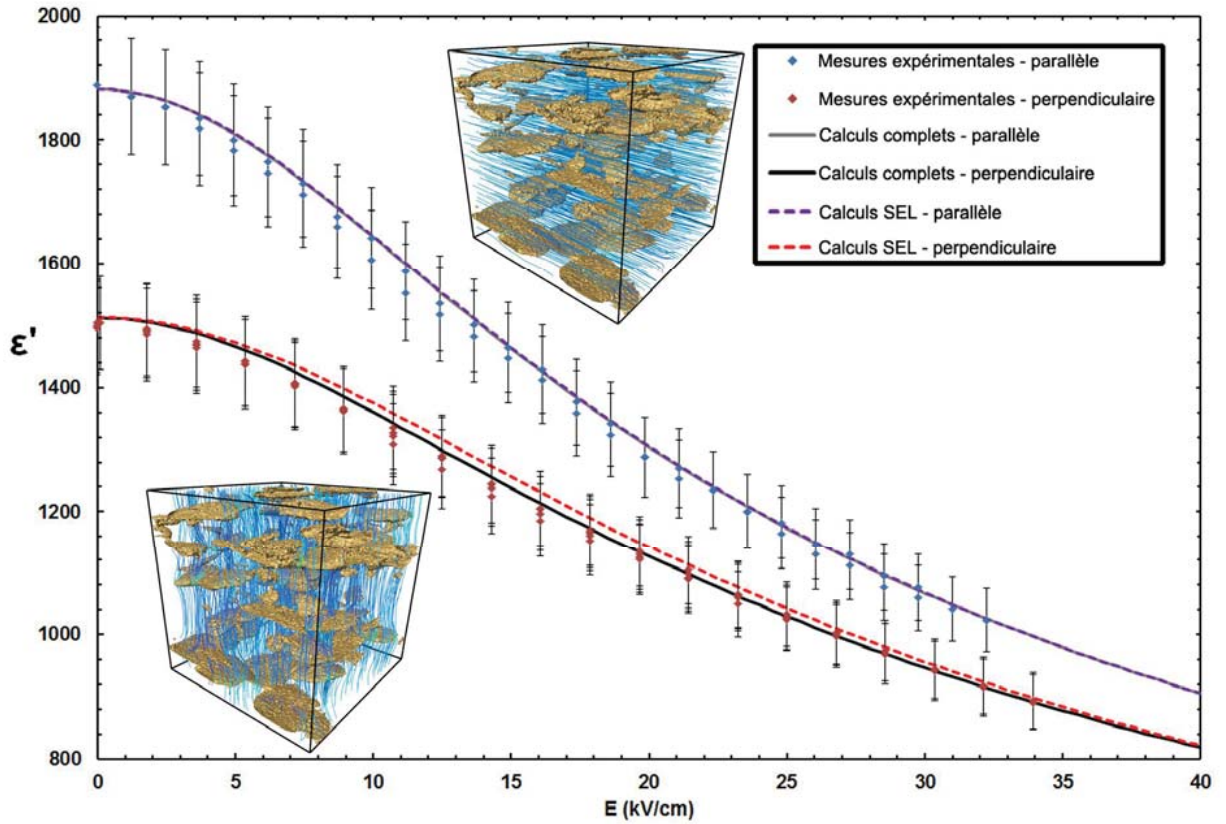


FIGURE 3.52 – Comparaisons des résultats expérimentaux et numériques des permittivités à champ non-nuls obtenues sur l'échantillon AM507 ($B_6S_4T_{icmcb} + 4\% \text{ MgO}$).

L'erreur prise en compte pour les données expérimentales est de 5 %. Pour les calculs numériques, l'erreur est de l'ordre de 10^{-6} et n'est pas représentée sur le graphique.

SEL signifie Sans Effets Locaux.

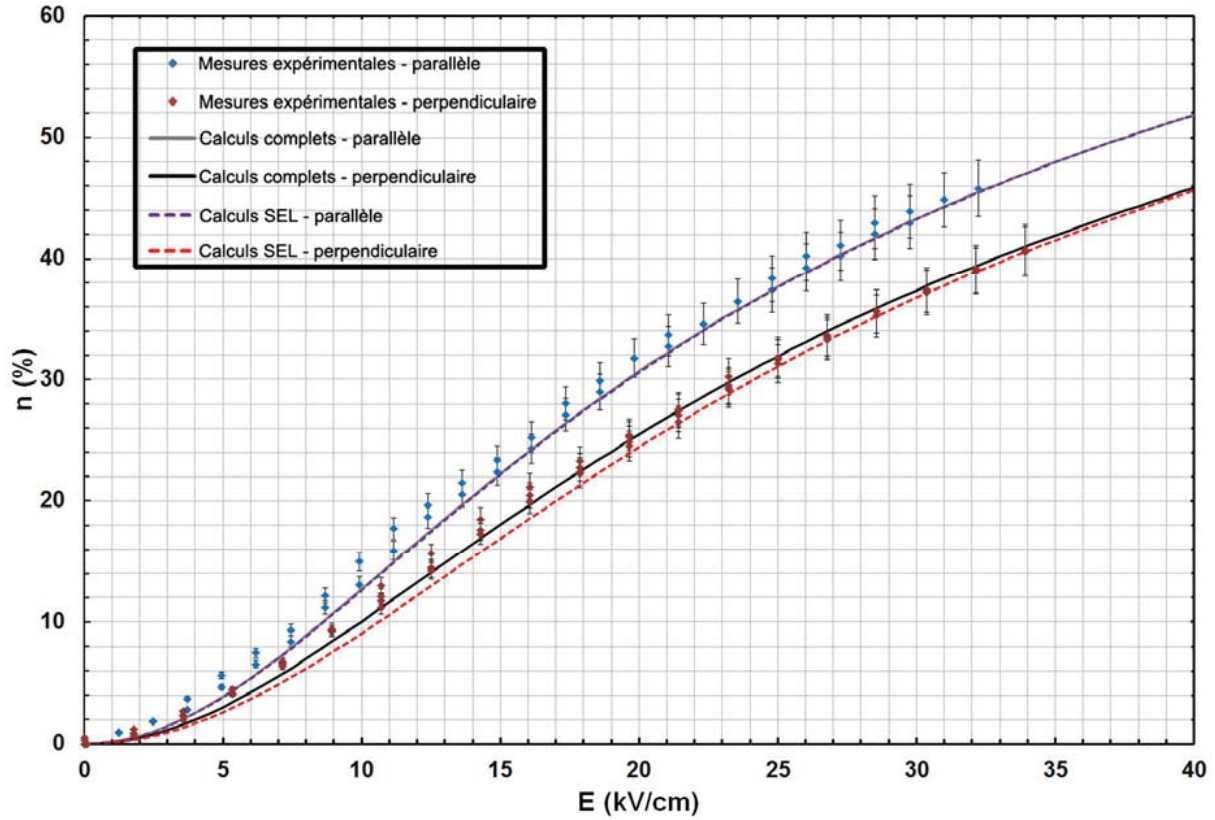


FIGURE 3.53 – Comparaisons entre les résultats numériques et expérimentaux pour l'accordabilité (en %).

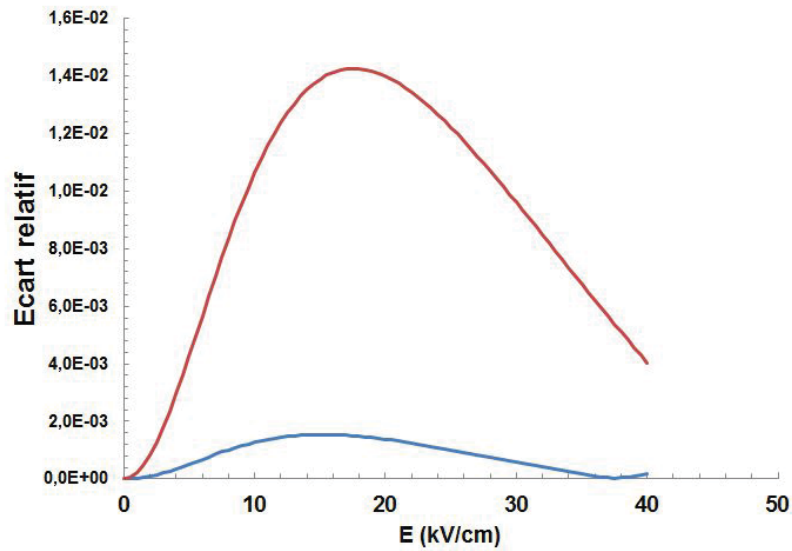


FIGURE 3.54 – Ecart relatif entre les calculs complets et les calculs sans prise en compte des effets locaux pour la direction parallèle (en bleu) et perpendiculaire (en rouge).

Pour quantifier les effets des perturbations locales sur la permittivité locale, on se propose de considérer le champ $\|\nabla u\|^2$ calculé. D'après le modèle présenté, nous avons :

$$\epsilon(\mathbf{E}^2) = \epsilon(\bar{E}^2 \|\nabla u\|^2) \quad (3.59)$$

Pour estimer la variation de $\epsilon(\mathbf{E}^2)$ à un champ électrique moyen considéré, (3.59) peut être développé comme suit :

$$\epsilon(\mathbf{E}^2) \approx \epsilon(\bar{E}^2) + \bar{E}^2 \frac{d\epsilon}{d\mathbf{E}^2} \Big|_{\bar{E}^2} (\|\nabla u\|^2 - 1) \quad (3.60)$$

Nous allons chercher les zones pour lesquelles $\epsilon(\mathbf{E}^2)$ s'écarte de $\epsilon(\bar{E}^2)$ de plus de $\gamma\epsilon(\bar{E}^2)$:

$$\epsilon(\mathbf{E}^2) \geq \epsilon(\bar{E}^2) \times (1 + \gamma) \quad (3.61)$$

En substituant (3.60) dans (3.61), nous obtenons l'égalité suivante :

$$\epsilon(\mathbf{E}^2) \approx \epsilon(\bar{E}^2) + \bar{E}^2 \frac{d\epsilon}{d\mathbf{E}^2} \Big|_{\bar{E}^2} (\|\nabla u\|^2 - 1) \geq \epsilon(\bar{E}^2) \times (1 + \gamma) \quad (3.62)$$

$$\bar{E}^2 \frac{d\epsilon}{d\mathbf{E}^2} \Big|_{\bar{E}^2} (\|\nabla u\|^2 - 1) \geq \gamma\epsilon(\bar{E}^2) \quad (3.63)$$

Nous savons que la dérivée de $\epsilon(\mathbf{E}^2)$ est strictement négative et $\|\nabla u\|^2$ est toujours positif. L'égalité suivante peut être posée :

$$0 \leq \|\nabla u\|^2 \leq \frac{\gamma\epsilon(\bar{E}^2)}{\bar{E}^2 \frac{d\epsilon}{d\mathbf{E}^2} \Big|_{\bar{E}^2}} + 1 \quad (3.64)$$

Pour déterminer la limite à plus ou moins γ , nous posons :

$$\Psi(\bar{E}^2) = \frac{\bar{E}^2 \frac{d\epsilon}{d\mathbf{E}^2} \Big|_{\bar{E}^2}}{\epsilon(\bar{E}^2)} \quad (3.65)$$

Nous obtenons donc :

$$\|\nabla u\|^2 \leq \frac{\gamma}{\Psi(\bar{E}^2)} + 1 \quad (3.66)$$

La figure 3.55 présente des isosurfaces de $\|\nabla u\|^2$ déterminées pour chacune des directions en fonction de la valeur du champ électrique moyen et en prenant en compte un écart γ de 10 % sur les valeurs de $\epsilon(\bar{E}^2)$ par rapport à $\epsilon(\mathbf{E}^2)$. Ce moyen de représentation permet d'affirmer deux choses : i) plus on augmente la valeur du champ appliqué et plus le champ électrique local devient inhomogène dans la matrice et ii) cette inhomogénéité du

champ local dans la matrice est beaucoup plus accentué dans la direction perpendiculaire que dans la direction parallèle. Dans les deux configurations, le champ local est toujours plus élevé à l'intérieur des inclusions.

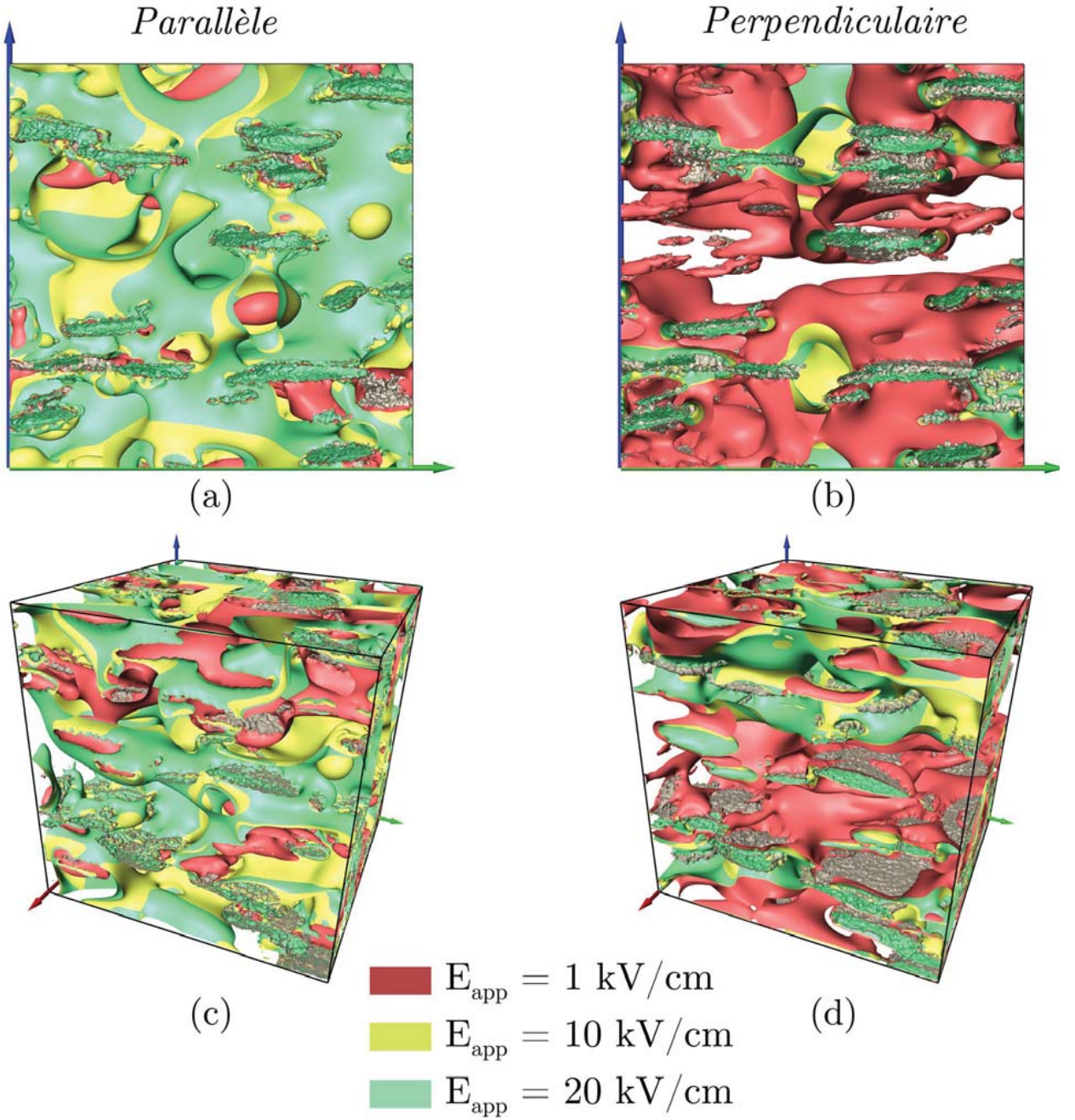


FIGURE 3.55 – Isosurfaces de $\|\nabla u\|^2$ avec un écart de 10 % sur la permittivité pour le champ appliqué dans les directions parallèle et perpendiculaire.

Un second mode de représentation peut être utilisé en considérant les champs de permittivité. Il s'agit de localiser les zones où les modifications de la permittivité locale ont le plus d'effet sur la permittivité effective. Partons de l'équation (3.41) donnant la permittivité effective en fonction du champ électrique moyen appliqué. Le rapport entre la permittivité effective et la permittivité calculée à champ moyen est donné par :

$$\frac{\epsilon_{eff}(\bar{E})}{\epsilon(\bar{E})} = \frac{\frac{\sum_{Voxels} \epsilon(\mathbf{E}) \|\delta u\|^2}{DL^2 N_{xyz}}}{\epsilon(\bar{E})} \quad (3.67)$$

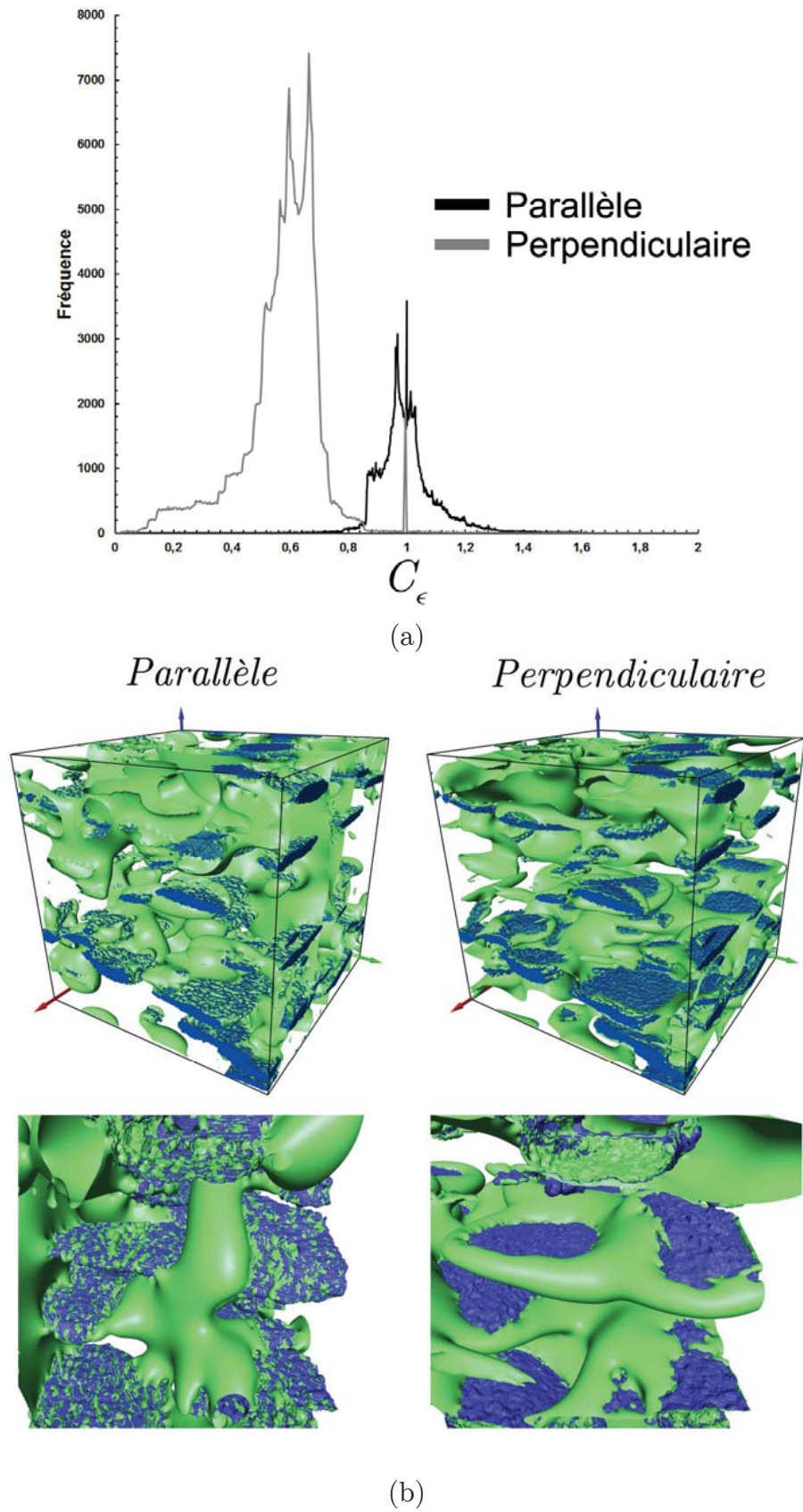
Ce qui peut se réécrire comme :

$$\frac{\epsilon_{eff}(\bar{E})}{\epsilon(\bar{E})} = \frac{\sum_{Voxels} \frac{\epsilon(\mathbf{E})}{\epsilon(\bar{E})} \|\delta u\|^2}{DL^2 N_{xyz}} = C_\epsilon \quad (3.68)$$

Cette équation (3.68) montre que l'apport de chaque voxel de l'image à la valeur de la permittivité effective à champ moyen peut être représenté par la permittivité locale divisée par la permittivité au champ moyen appliqué, puis multiplié par le module du gradient de u au carré.

Les résultats sont illustrés en figure 3.56 pour un champ électrique appliqué de 20 kV/cm dans la direction parallèle et la direction perpendiculaire aux inclusions. L'histogramme généré montre que lorsqu'un champ est appliqué parallèlement aux inclusions les valeurs de C_ϵ sont proches de 1. Les permittivités locales ne varient que faiblement par rapport à la permittivité moyenne. En appliquant le champ perpendiculairement aux inclusions, les permittivités locales sont plus perturbées. Pour chacune des directions, les surfaces isovaleurs de C_ϵ égales à 0,9 sont représentées. Ces isosurfaces sont principalement concentrées tout autour des inclusions dans la direction perpendiculaire. A l'intérieur de ces zones, C_ϵ est maximal. Quand le champ est appliqué parallèlement aux inclusions, les isosurfaces s'éloignent du contour des inclusions, en se concentrant principalement dans la matrice.

L'influence de la géométrie des inclusions sur la valeur des permittivités locales en fonction de la direction du champ électrique est clairement établie, mais ces représentations restent seulement qualitatives. Une méthode de quantification est actuellement recherchée.



(b)
FIGURE 3.56 – Histogramme (a) et isosurfaces à 0,9 (b) de C_ϵ à 20 kV/cm.

Discussion

Le modèle développé dans le cadre de cette thèse a permis de rendre compte des effets de la morphologie des inclusions sur la permittivité effective en considérant notre échantillon comme un matériau continu homogène équivalent. Les images microtomographiques décrivant la microstructure réelle des inclusions ont été utilisées comme données d'entrées du modèle.

A champs quasi-nuls, la prise en compte des effets de distorsions du champ électrique induit par la géométrie des inclusions est correctement considérée par le modèle : les valeurs numériques de permittivité obtenues sont directement comparables aux résultats expérimentaux lorsque les matrices ferroélectriques sont homogènes en taille de grains. Dans le cas du composite anisotrope, le champ électrique est fortement contraint par la géométrie des inclusions lorsqu'il est appliqué dans la direction perpendiculaire. L'importance de la surface des disques tend à distordre les lignes de champ. Cet effet est atténué en appliquant le champ électrique dans la direction parallèle car la contrainte sur le champ électrique est beaucoup moins forte. On retrouve cet effet dans le cas du composite *isotrope*, pour les deux directions d'application du courant.

A champs non-nuls, il est nécessaire d'effectuer un recalage des courbes numériques par rapport aux courbes expérimentales pour déterminer la valeur du coefficient B_{Num} égal au coefficient B_{Exp} , et décrivant la non-linéarité ferroélectrique. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec l'expérience, et ont montré que deux types d'anisotropie sont à considérer dans le cas d'un composite anisotrope : une anisotropie géométrique liée à la morphologie des inclusions, et une anisotropie du coefficient B . En décomposant les effets non-linéaires responsables des perturbations du champ électrique local et en les comparant aux calculs ne prenant en compte que les effets de la géométrie, nous avons clairement identifié une domination de la géométrie sur les perturbations locales. Bien que ces perturbations locales soient plus marquées dans la direction perpendiculaire que dans la direction parallèle, leur effet peut être négligé. L'anisotropie déterminée pour le coefficient B s'explique ainsi par la prédominance du champ moyen sur le champ local, la loi de Johnson ne prenant pas en compte l'orientation du champ local.

L'origine physique de l'anisotropie du coefficient B n'est cependant pas déterminée. Des séries d'expériences vont être menées pour savoir si l'utilisation du SPS peut conduire à ce phénomène (et notamment l'utilisation du courant électrique). Des mesures de permittivité en champ électrique doivent être réalisées sur le BST sans MgO, fritté dans les mêmes conditions que les composites. Cela pourrait permettre, en mesurant l'accordabilité parallèlement et perpendiculairement à l'application du courant, de confirmer ou non que l'utilisation du SPS est à l'origine de cette anisotropie de B .

Chapitre 4

Caractérisations 3D de microsphères de TiO_2

Ce chapitre vise l'étude d'un autre oxyde diélectrique, le dioxyde de titane (TiO_2), intégré initialement dans le cadre de la conception de métamatériaux électromagnétiques. Ces derniers sont décrits comme des matériaux artificiels présentant des propriétés électromagnétiques inhabituelles voir inconnues dans les matériaux naturels. En outre ils peuvent présenter dans une gamme de fréquence des valeurs de permittivité diélectrique négatives ou proches de zéro, une perméabilité magnétique négative et des indices de réfraction négatifs proches de zéro. Ils sont généralement structurés en 2D et constitués de petites structures (anneaux ou tubes métalliques, particules sphéroïdales) assemblées périodiquement afin d'obtenir une propriété effective optimisée [129]. De nombreuses études ont été menées sur les potentialités d'applications de ces matériaux dans les domaines de l'imagerie, la miniaturisation d'antennes et de circuits ou encore le camouflage électromagnétique [130]. Des recherches menées sur des microsphères de TiO_2 obtenues par atomisation ont montré que leur assemblage sous forme de monocouches déposées sur un substrat font de ces oxydes des candidats de choix dans l'amélioration des propriétés électromagnétiques fonctionnelles [131,132]. De plus, ils sont faciles à produire, pour un coût dérisoire. Dans le cadre de cette thèse, les propriétés spécifiques obtenues dans la gamme térahertz ne seront pas abordées. Les résultats peuvent être consultés dans les deux références précédemment citées. Cependant, la microstructure des microsphères de TiO_2 et notamment leur porosité vont avoir un impact sur les propriétés résultantes. L'étude menée dans ce chapitre s'axe préférentiellement sur l'opportunité offerte par la microtomographie X et la nanotomographie X pour caractériser la microstructure interne des microsphères de façon non-destructive et à de multiples échelles. Elle se fixe pour objectif de suivre l'évolution de la microstructure des sphères de TiO_2 en fonction des températures de calcinations auxquelles elles sont soumises. Elle consiste à i) réaliser l'acquisition de la microstructure 3D des particules de TiO_2 par microtomographie et nanotomographie à rayons X et ii) quantifier la variation de leur microstructure par le biais d'outils performant de traitement des images.

La première partie donne quelques éléments concernant l'élaboration des microsphères. La seconde partie présente les résultats obtenus pour trois températures de calcination (1200, 1300 1400 °C). L'étude de la microstructure interne par tomographie X et les traitements d'images associés sont abordés dans la troisième partie de ce chapitre. Pour alléger la lecture du manuscrit, les concepts propres aux traitements des images ne seront décrits que de façon succincte. La dernière partie s'intéressera à l'utilisation des microsphères en tant qu'inclusions diélectriques dispersées dans une matrice ferroélectrique

de BST. Après densification par SPS, des composites similaires aux composites BST-MgO sont obtenus.

4.1. Techniques expérimentales

4.1.1. Poudres de dépôts

Les poudres de TiO_2 sont des poudres commerciales de taille nanométrique en provenance de la société DuPontTM (Fig. 4.1). La pureté est de 96 % et elles contiennent 3 % massique d'alumine.

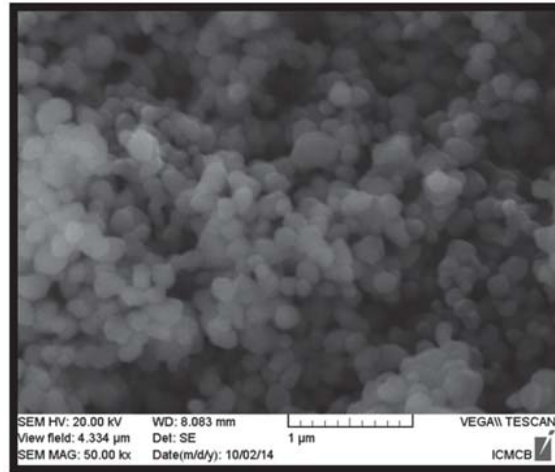


FIGURE 4.1 – Poudre commerciale de TiO_2 observée par MEB.

4.1.2. Principe de l'atomisation des particules

L'atomisation (ou *spray drying*) est une technique permettant de pulvériser une suspension en fines gouttelettes à travers un courant de gaz chaud, ce qui provoque l'évaporation du solvant et le séchage des particules. La poudre de TiO_2 est mise en suspension dans de l'éthanol. La suspension est ensuite acheminée dans l'atomiseur (Buchi B-290 – Fig. 4.2) par l'intermédiaire d'une pompe. Sous l'effet de la pression d'injection, elle est entraînée vers le cylindre (A) et séchée par un courant de gaz chaud (120-130 °C). Sous l'effet de la chaleur, des clusters de particules viennent s'assembler sous la forme de sphères fragiles. Les particules les plus denses tombent dans le réceptacle B. Les particules les plus fines sont séchées par effet vortex dans le compartiment C et collectées dans le compartiment D. La morphologie des clusters produits diffère selon les zones de récupération : les poudres produites dans les zones A et B (Fig. 4.3a, b, c et d) sont les plus intéressantes puisqu'elles produisent des microsphères. Les zones C et D ne produisent que peu de billes à cause de l'intensité du courant cyclonique (Fig. 4.3e et f). Les paramètres qui vont influencer sur la taille des microsphères sont le flux de gaz et la concentration en solide dans la suspension (Fig. 4.4). L'optimisation des paramètres permettant un haut degré de reproductibilité a été réalisée par Ahmad Kassas dans le cadre d'un contrat postdoctoral (Labex Amadeus). Le diamètre moyen des sphères est de 30 μm .

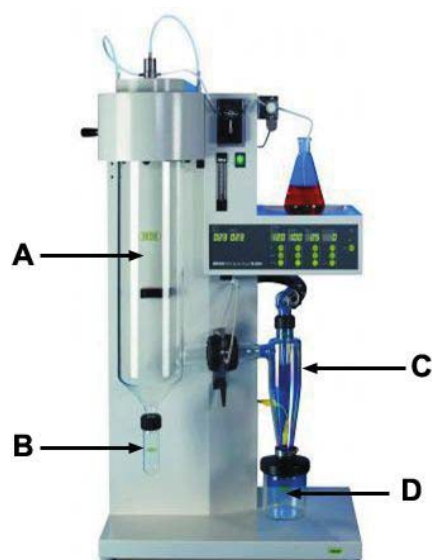
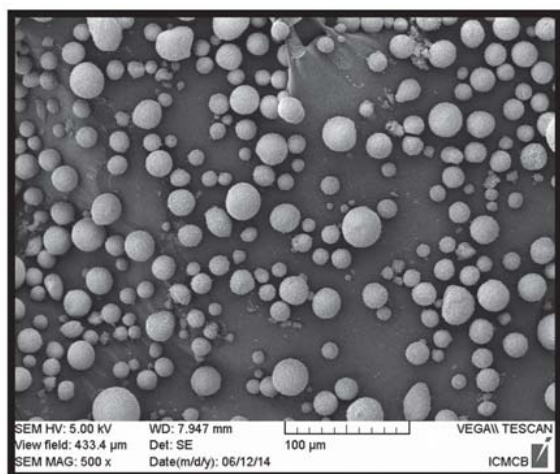
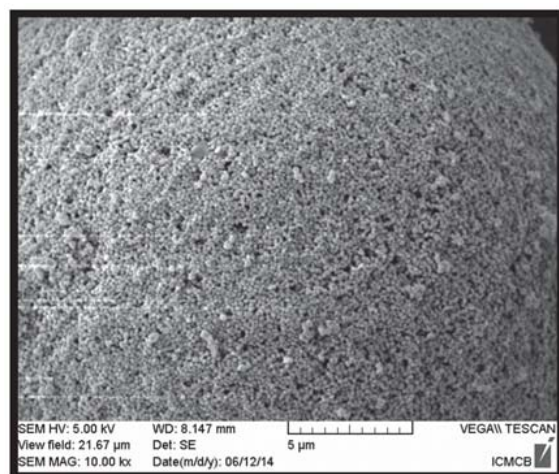


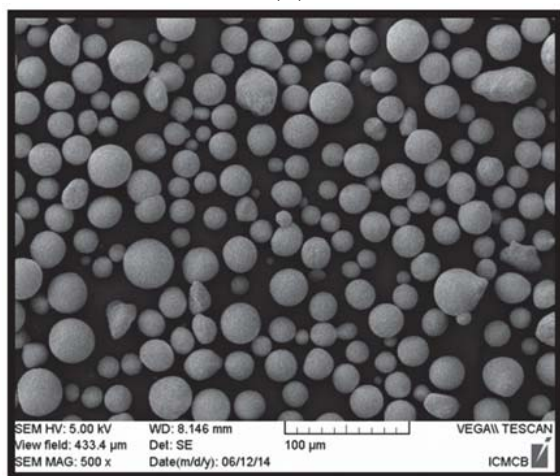
FIGURE 4.2 – Atomiseur Buchi B-290.



(a)



(b)



(c)



(d)

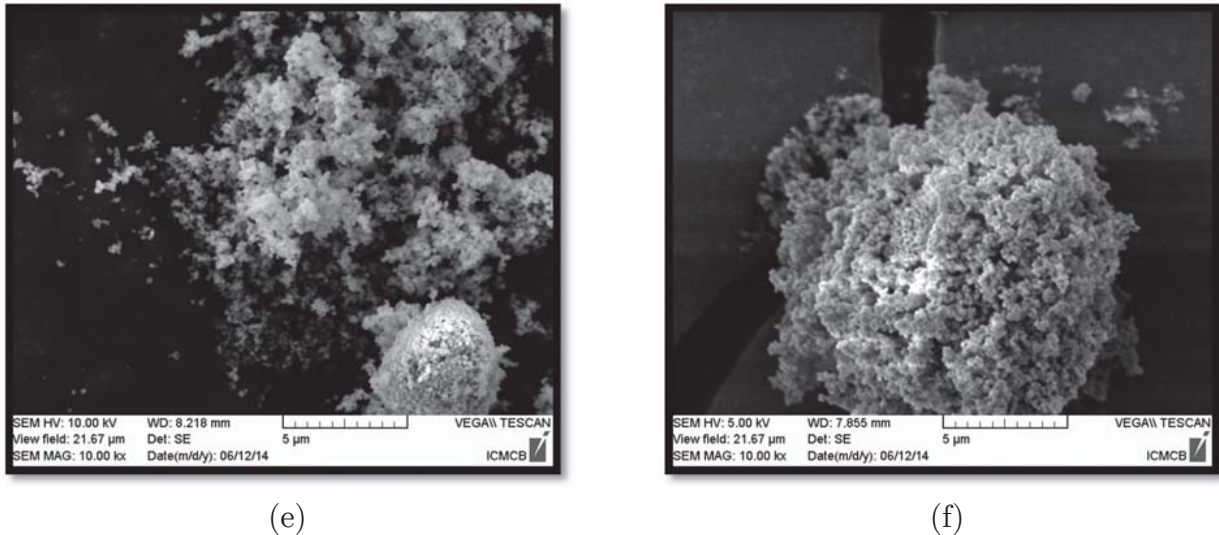


FIGURE 4.3 - Poudres de TiO_2 collectées dans les différents compartiments de l'atomiseur.

a) et b) Zone A. c) et d) Zone B. e) Zone C. f) Zone D.

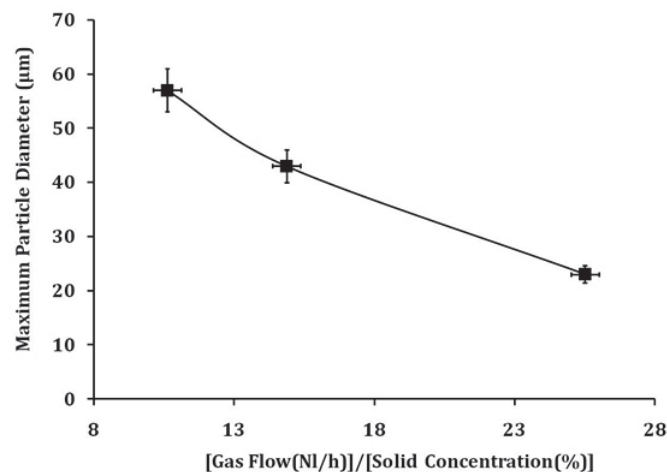


FIGURE 4.4 – Contrôle du diamètre maximal des microsphères en fonction du rapport entre le flux de gaz et la concentration en solide dans la suspension.

4.1.3. Frittage de microsphères de TiO_2 : paramètres expérimentaux

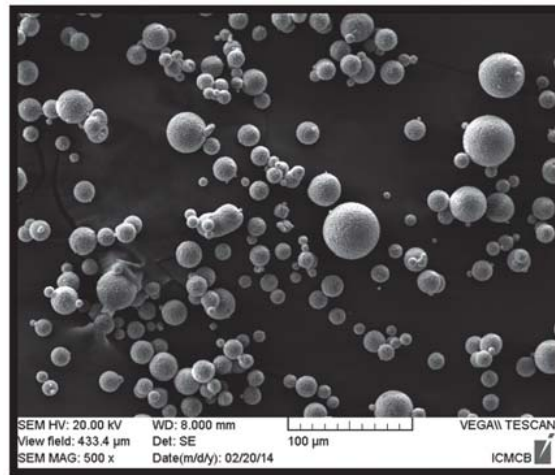
Les microsphères produites sont mécaniquement fragiles. Afin de les consolider, un premier traitement thermique à 1200 °C est réalisé dans un four à moufle. Les microsphères sont précautionneusement disposées sur une plaque d'alumine ou de platine. Le cycle thermique prévoit une rampe linéaire de 3,4 °C/min jusqu'au palier de 1200 °C. Ce palier est maintenu durant deux heures. Le refroidissement s'opère à une vitesse de 3,4 °C/min. Deux autres cycles de températures sont expérimentés sur les microsphères préalablement calcinées à 1200 °C (TiO_21200). Ils conservent les mêmes vitesses de montées en

température et de refroidissement. Le premier cycle impose un palier à 1300 °C durant deux heures. Les sphères produites sont nommées TiO_21300 . Le second cycle appliqué sur les TiO_21200 place le palier à une température de 1400 °C. La nomenclature utilisée sera TiO_21400 . Ces stades de frittages sont caractérisés par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X.

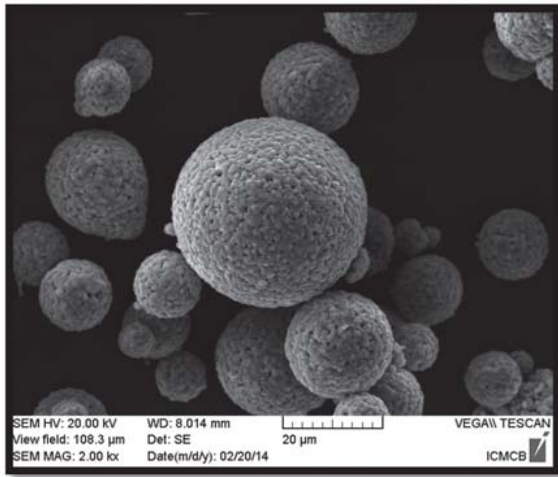
4.2. Caractérisations microstructurales par imagerie MEB

4.2.1. Microsphères calcinées à 1200 °C

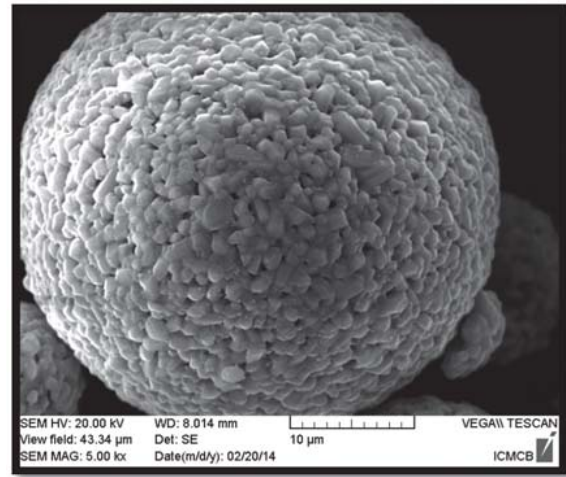
Les résultats obtenus pour le premier traitement thermique sont illustrés figure 4.5. Les micrographies montrent que la sphéricité de la particule est bien préservée. De plus le frittage inter-sphère reste très limité. Les grains élémentaires de quelques dizaines de nanomètres atteignent après frittage des tailles de 1 à 2 μm . Ils forment des ponts solides qui assurent la stabilité mécanique des sphères. Elles peuvent être manipulées sans qu'elles ne s'effondrent sur elles-mêmes. Des ouvertures poreuses inférieures au micromètre sont également observables sur toute la surface externe. Le frittage sur plaque d'alumine ou de platine n'a pas modifié la microstructure des granules de TiO_2 , qui restent des sphères.



(a)



(b)

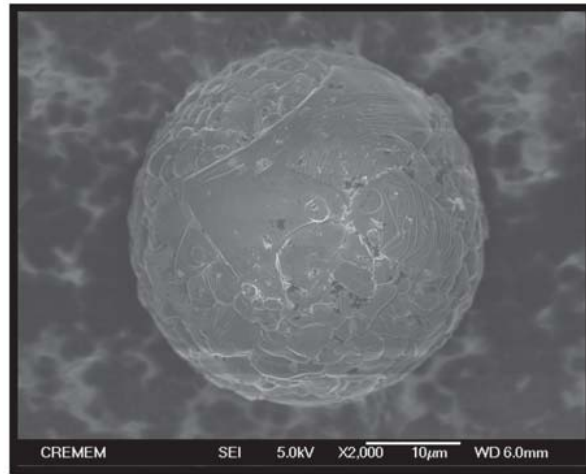


(c)

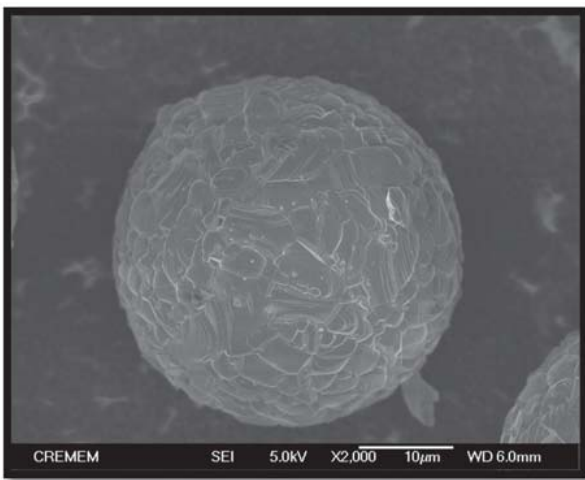
FIGURE 4.5 – Micrographies MEB en électrons secondaires des microsphères de TiO_2 calcinées à 1200 °C.

4.2.2. Microsphères calcinées à 1300 °C

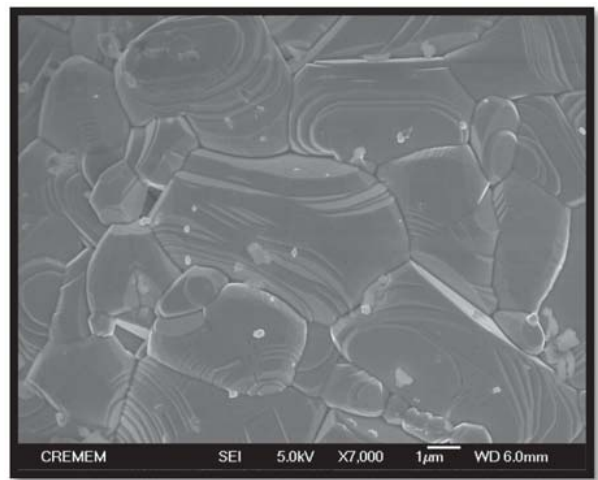
A 1300 °C, un premier changement morphologique opère (Fig. 4.6). Les billes restent sphériques, mais les grains qui les constituent ont fortement grossi, passant de 1 µm à plus de 8 µm de diamètre (certains grains peuvent atteindre une quinzaine de micromètres). Leur nombre a diminué sous l'effet du frittage et ils sont délimités par de nombreux joints de grains (Fig. 4.6b). Les surfaces de certains grains apparaissent très lisses. De la porosité entre les joints de grains est encore visible. Des structures semblables à des marches de croissance commencent à apparaître.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.6 – Micrographies MEB en électrons secondaires des microsphères de TiO_2 calcinées à 1300 °C.

4.2.3. Microsphères calcinées à 1400 °C

A 1400 °C, la surface des microsphères devient lisse, sans porosité apparente. Seuls les joints de grains témoignent de la subsistance de quelques grains. Les sphères sont ainsi régulièrement constituées de seulement deux ou trois grains, pouvant être morphologiquement apparenté aux coutures d'un ballon de volley-ball ou de rugby. Les marches de croissances dont les prémices étaient visibles à 1300 °C sont clairement discernables à 1400 °C, leur taille pouvant être atteindre 500 nm.

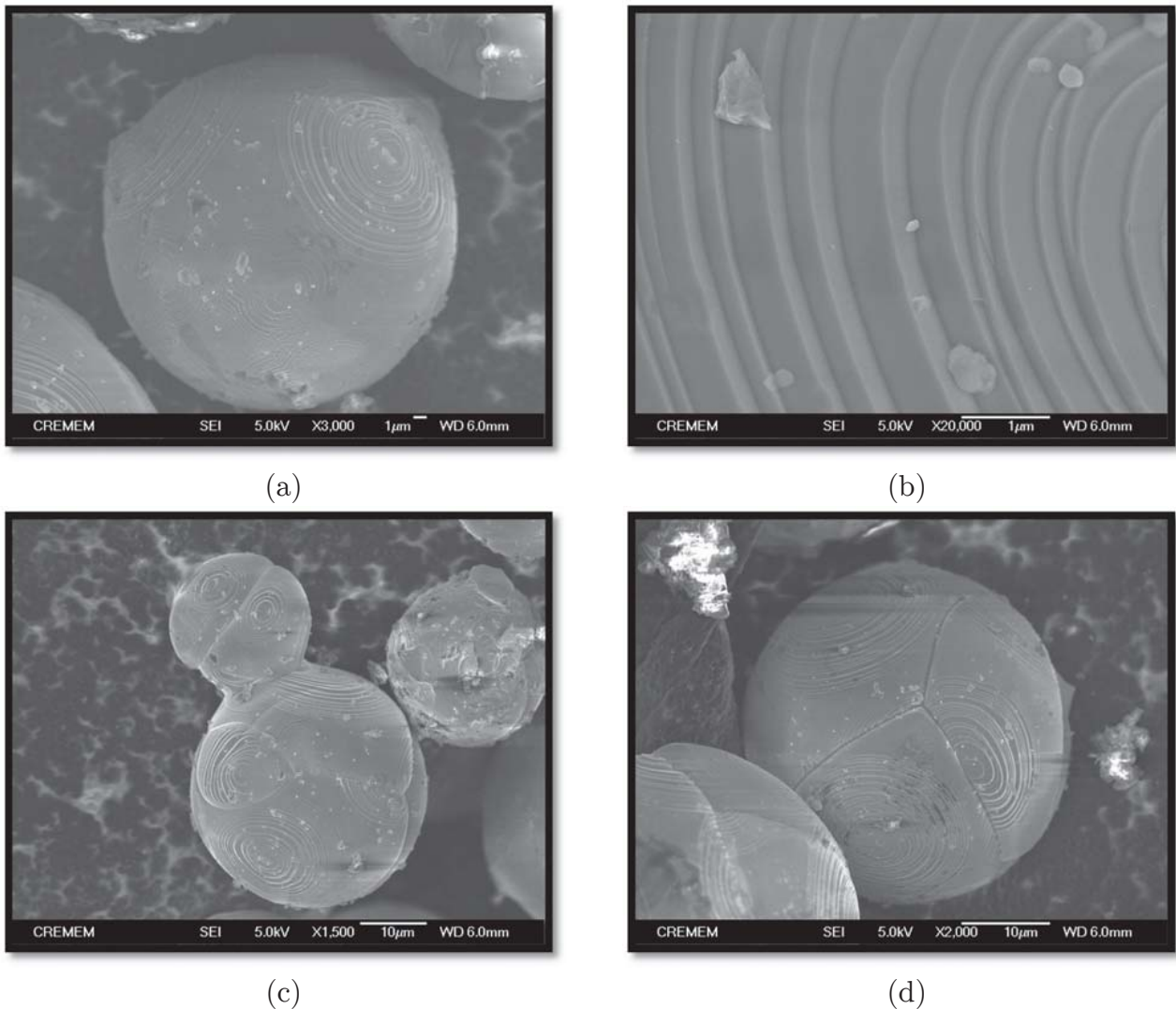


FIGURE 4.7 - Micrographies MEB en électrons secondaires des microsphères de TiO_2 calcinées à 1400°C .

4.2.4. Caractérisation structurale et analyses chimiques

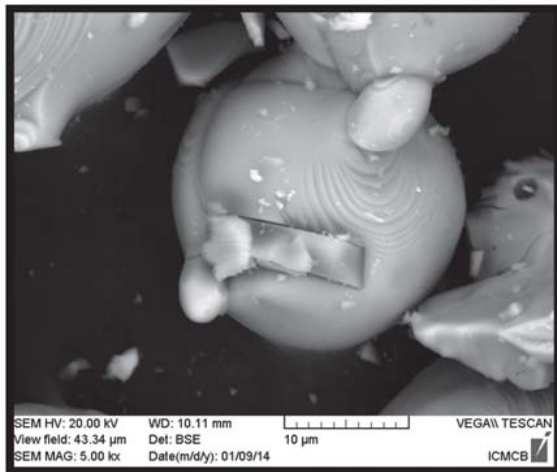
Des caractérisations de la structure des microsphères ont été effectuées à température ambiante par diffraction des rayons X. Elles montrent qu'il n'y a pas de changement dans la structure du TiO_2 qui reste de type rutile quelle que soit la température de calcination appliquée.

4.2.4.1. Influence du support de calcination

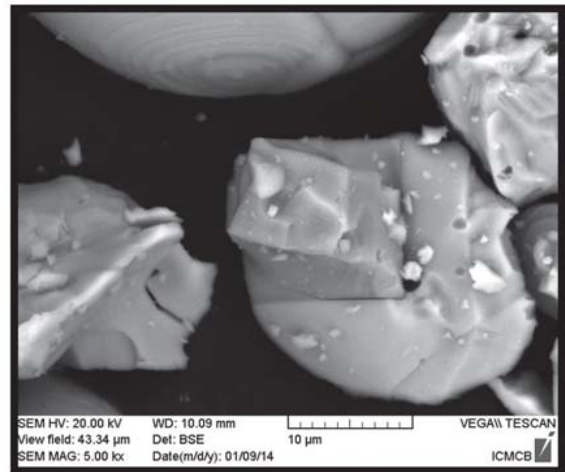
a) Calcination sur alumine

Des analyses MEB-EDS ont été effectuées sur des zones cristallisées présentant des niveaux de gris plus faibles en électrons rétrodiffusés que le TiO_2 (Fig. 4.8). Localisées en surfaces ou à l'intérieur des billes, ces zones se sont révélées être des cristaux d'alumine. Le

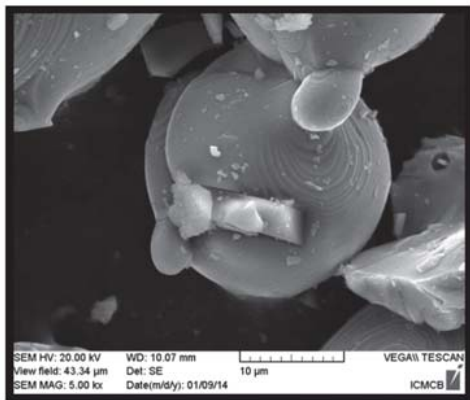
frittage des microsphères sur nacelle d'alumine a donc entraîné à haute température la diffusion de l'alumine dans la bille. A noter que même si la poudre de départ contient un pourcentage massique non négligeable d'alumine (3 %), il n'est pas suffisant pour obtenir des cristaux aussi gros (parfois plus de 10 μm de diamètre). Un frittage sur nacelle de platine a été testé pour éviter cette contamination.



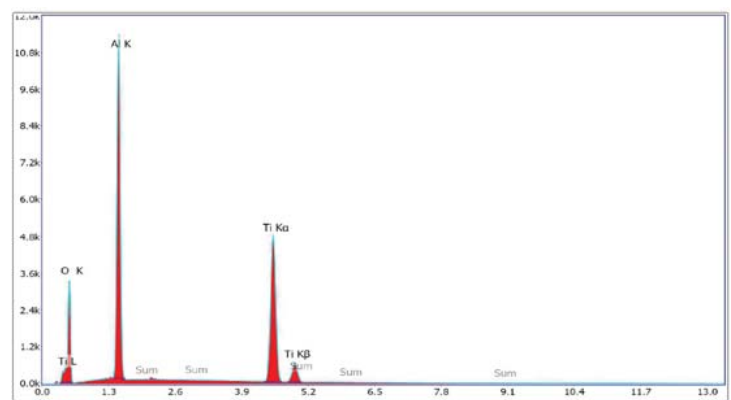
(a)



(b)



(c)

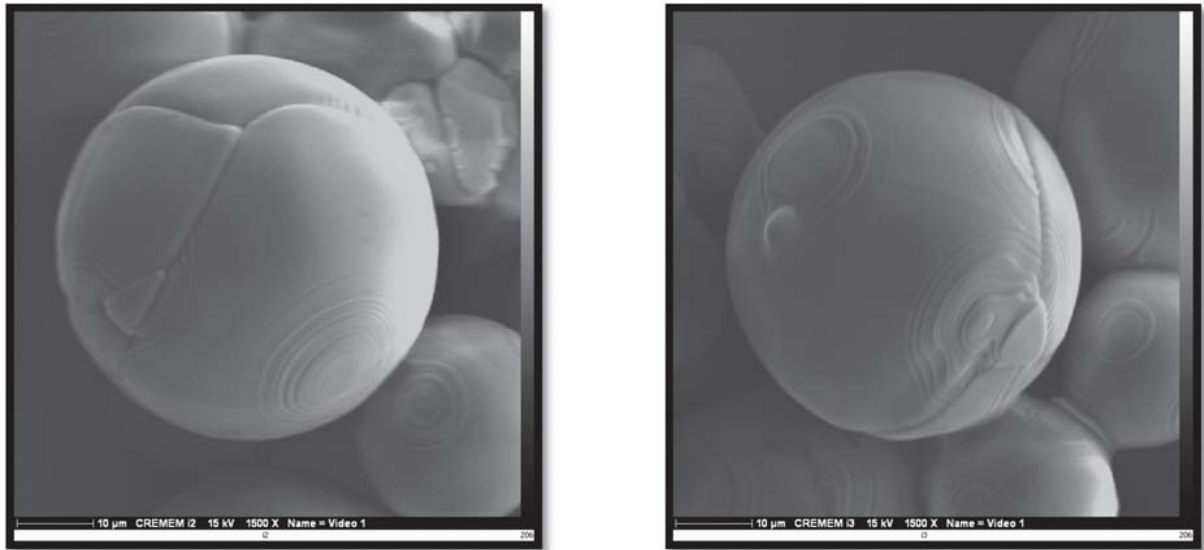


(d)

Figure 4.8 – Micrographies MEB montrant la contamination par l'alumine lors du frittage à 1400 °C.

b) Calcination sur platine

En réalisant la calcination à 1400 °C sur platine, la morphologie des microsphères obtenue est comparable à celle obtenue sur l'alumine (Fig.4.9). Les cristaux d'alumine ont disparu, ce qui confirme l'origine de la contamination. L'inconvénient principal est que les billes adhèrent plus au platine qu'à l'alumine et sont ainsi plus difficiles à récupérer.



(a)

(b)

FIGURE 4.9 – Micrographies MEB réalisées sur des microsphères frittées sur nacelle de platine.

4.3. Caractérisations microstructurales par tomographie X

4.3.1. Imagerie 3D dans la gamme de résolution 0,2-0,3 μm^2 par pixel

4.3.1.1. Microtomographie de laboratoire

Pour chacune des températures de calcination, les microsphères de TiO_2 ont été disposées dans un capillaire en verre (diamètre intérieur de 0,95 mm) puis microtomographiées à l'aide d'un dispositif de laboratoire Zeiss[®] Xradia Versa. La tension d'accélération utilisée est de 70 kV. Les tailles de pixels sont de 200 et 250 nm pour les calcinations réalisées à respectivement 1200 et 1400 °C. Les images extraites représentent un volume de $200 \times 200 \times 200 \mu\text{m}$. A 1200 °C (Fig. 4.10a, c et e), les niveaux de gris présentent de nombreuses variations à l'intérieur des billes. La porosité y semble importante, mais reste petite devant la taille de pixel utilisée. Quelques billes seulement sont creuses. A 1400 °C (Fig. 4.10b, d et f), ces variations sont moins importantes, et des pores de plus grande taille sont visibles, notamment sur les sections. Les images 3D montrent que les billes possèdent des morphologies plus déformées. Par rapport à $\text{TiO}_2 1200$, le frittage individuel des microsphères est plus difficile. De la coalescence de cœurs est visible sur les sections et les rendus volumiques. Le niveau de bruit des images est assez élevée compte-tenu de la résolution utilisée (la résolution théorique maximale de l'appareil est de 150 nm par pixel). Une acquisition au synchrotron permettra d'améliorer le rapport signal / bruit pour des tailles de pixels équivalentes.

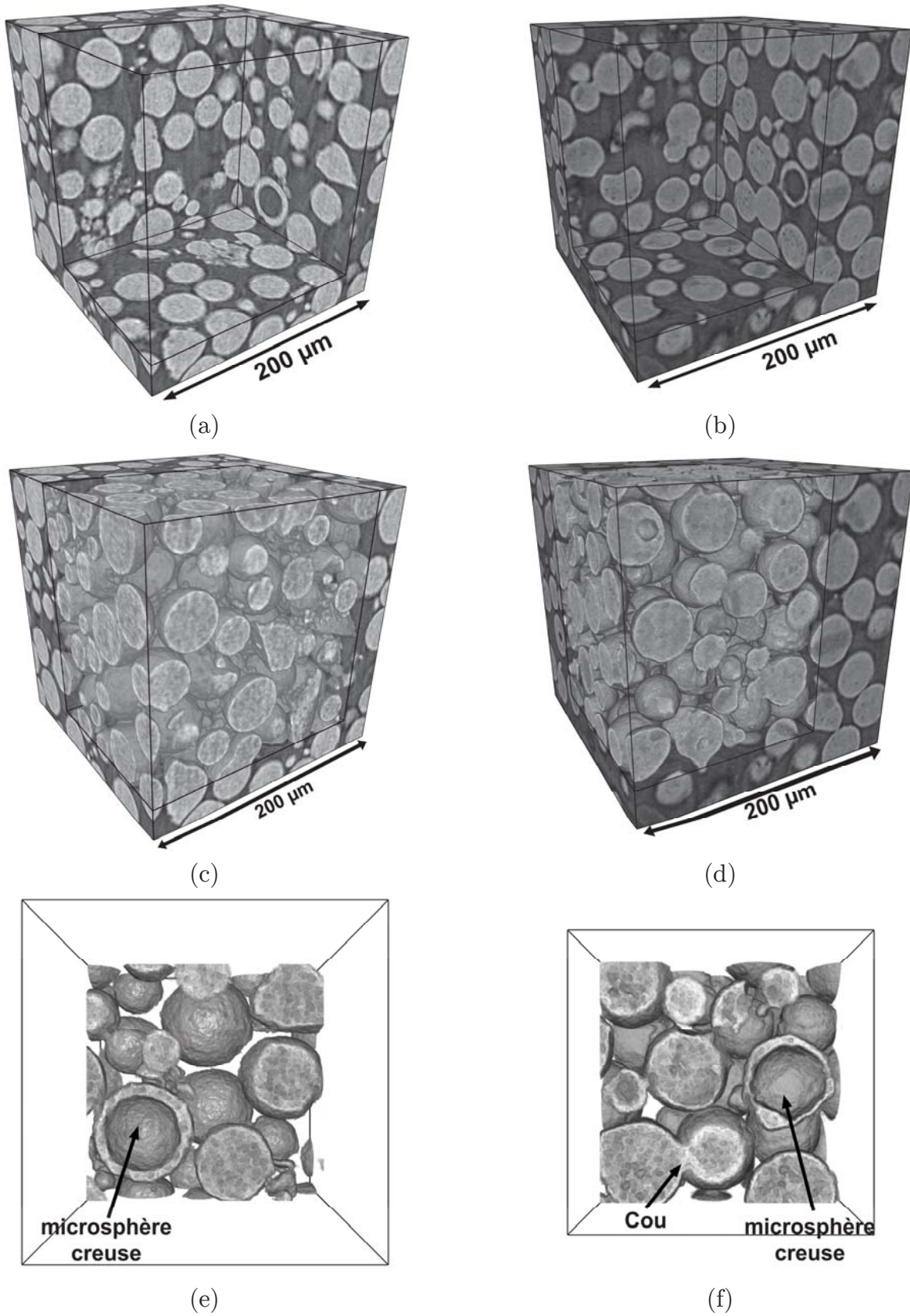


FIGURE 4.10 – Multiples sections tomographique et rendu volumique 3D de microsphères de TiO_2 frittées à 1200 °C (a, c et e) et 1400 °C (b, d et f).

4.3.1.2. Microtomographie synchrotron

Les microsphères ont été microtomographiées à l'ESRF (ligne ID19) en étant également déposées dans des capillaires en verre en configuration de faisceau rose (37 keV). La taille de pixel est de $0,28 \mu\text{m} \times 0,28 \mu\text{m}$. Les volumes extraits ont une taille de $224 \mu\text{m} \times 280 \mu\text{m} \times 420 \mu\text{m}$. Le niveau de détail des images synchrotrons est supérieur aux images précédentes pour une taille de pixel du même ordre (Fig. 4.11a et b). Sur cette section, la porosité est discernable et les interfaces air / bille sont plus nettes (Fig. 4.12c et d).

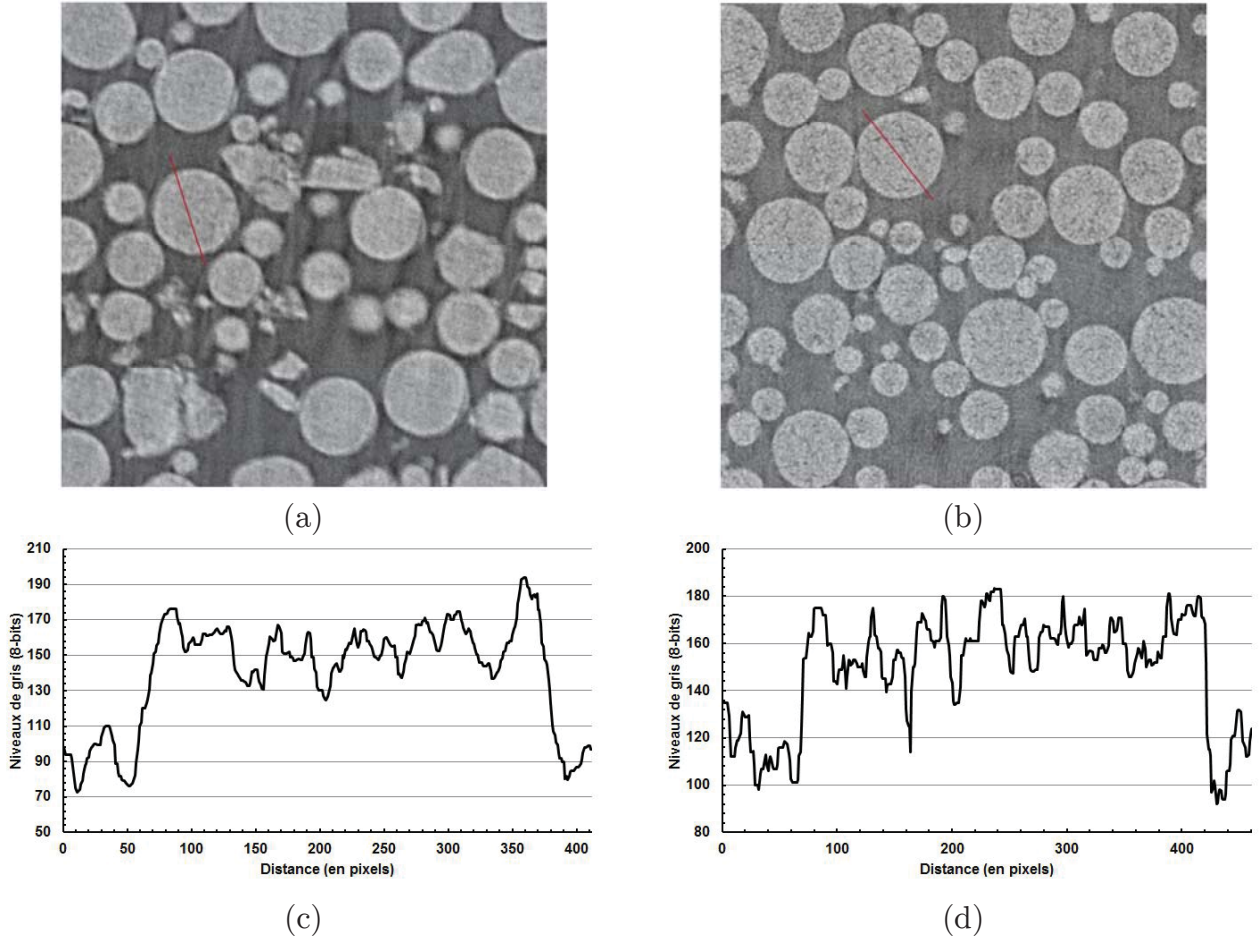


FIGURE 4.11 – Comparaison des images brutes de TiO_2 acquises au laboratoire (a) et au synchrotron (b) et profils des niveaux de gris correspondant (trait rouge).

La figure 4.12 présente les rendus volumiques et les sections microtomographiques obtenus sur les poudres de $\text{TiO}_2 1200$ et $\text{TiO}_2 1400$. A 1200°C (Fig. 4.12a etc), la porosité initialement observée au MEB à la surface des microsphères est également présente à l'intérieur. A 1400°C la phase TiO_2 est dense, et seules quelques porosités de plus grandes tailles subsistent (Fig. 4.12b et d). Le frittage entre les particules est clairement visible. Pour quantifier quelques paramètres morphologiques, les images en niveaux de gris sont binarisées.

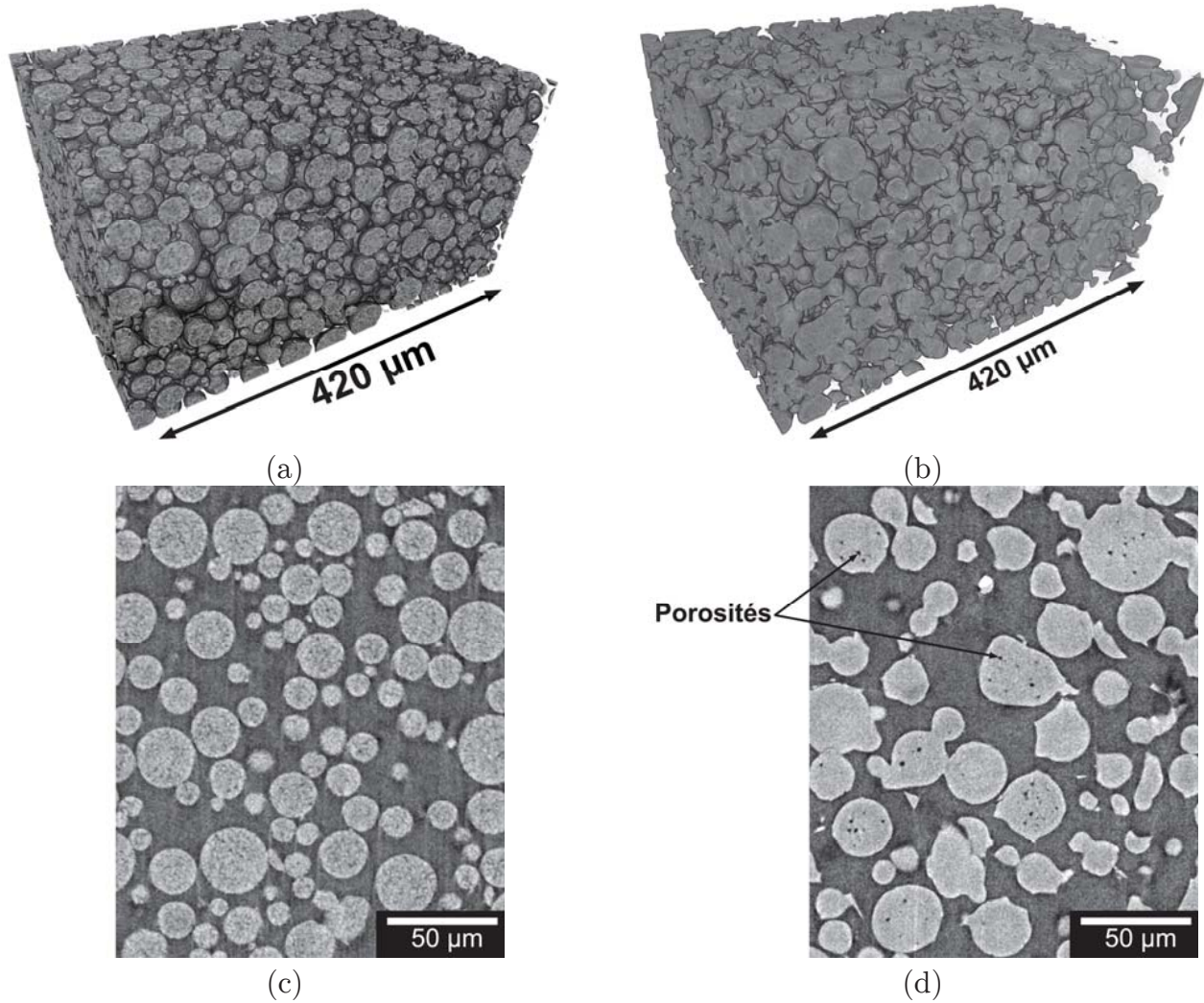


FIGURE 4.12 – Rendus volumiques 3D des TiO_2 1200 (a) TiO_2 1400 (b) et sections microtomographiques correspondantes.

A partir des images binarisées, il est possible d'obtenir un certain nombre de descripteurs morphologiques de ces microsphères : leur nombre, leur volume, leur diamètre peuvent être extraits en procédant à l'individualisation des billes. La difficulté principale reste la détermination d'un critère de séparation des objets qui sont dans notre cas en contact (empilement de sphères dans un capillaire). La littérature traitant des méthodes de partitionnement d'une image en régions individuelles est riche. Les méthodes les plus classiques utilisent la ligne de partage des eaux [133,134]. Elle permet de séparer des objets en se basant sur l'intensité des points contenus dans l'image. La variation de l'intensité des points de l'image peut être vue comme un relief topographique pour lequel les valeurs d'intensité vont être assimilées à des altitudes. Ce relief va subir une inondation qui commence dans les zones de plus basse altitude et qui va progressivement monter. Chaque minimum régional est envahi dès lors que son altitude est atteinte par la hauteur de l'eau, créant ainsi un bassin versant. La fusion de deux bassins versants est interdite. Une digue est donc construite entre les deux pour l'éviter. Dans cette partie, nous avons utilisé l'algorithme fourni par le logiciel Avizo[®] 8 (FEI). Les maxima locaux sont calculés à partir

de la carte de distance des billes de TiO_2 . La carte de distance est ensuite inversée et les lignes de crêtes vont être construites sur les zones de plus haute altitude correspondants initialement aux points les plus bas. Une simple soustraction entre l'image binaire et les lignes de crêtes permet de séparer les billes. Les résultats obtenus sont illustrés en figure 4.13. La séparation des objets est délicate lorsque des surfaces de contacts entre les billes sont grandes, et conduit de façon récurrente à une sous-estimation du partitionnement, c'est-à-dire que deux billes que l'on pourrait considérer comme distinctes vont posséder le même label. Les figures 4.13c et d en montrent quelques exemples. L'autre inconvénient de cette méthode est que les lignes de séparations sont d'autant plus rectilignes que les surfaces de contacts sont grandes. La géométrie réelle n'est donc pas toujours respectée. A partir de ces images, les paramètres quantitatifs extraits sont la sphéricité et le diamètre équivalent à une sphère.

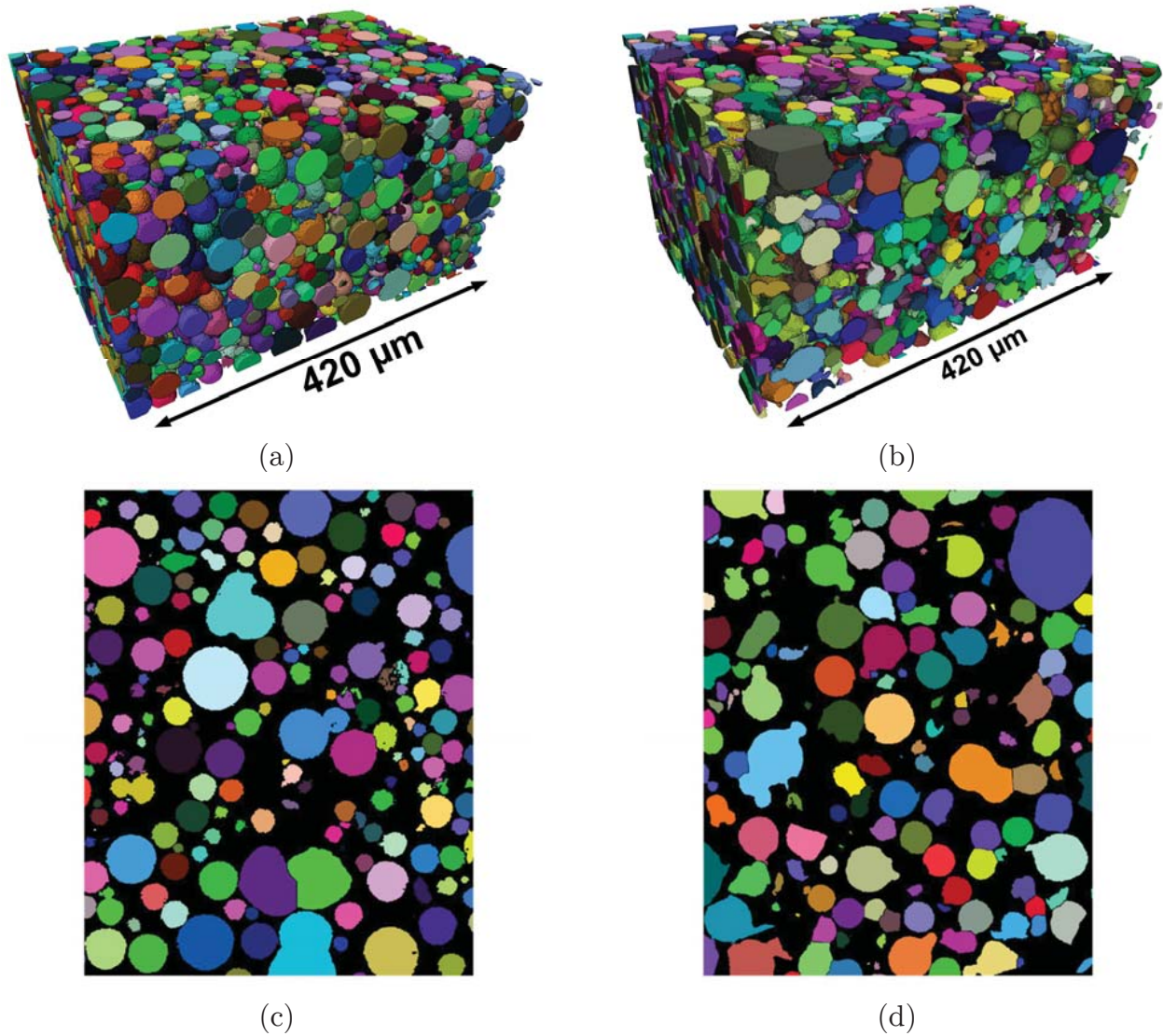


FIGURE 4.13 – Partitionnement obtenu sur les $\text{TiO}_2 1200$ (a et c) et $\text{TiO}_2 1400$ (b et d).

a) Calcul de sphéricité

La sphéricité d'une particule est un descripteur de forme dérivé de la circularité, mais en trois dimensions. Soit A l'aire d'un objet et P son périmètre, la circularité C de l'objet est définie comme le rapport de A sur l'aire d'un cercle de périmètre équivalent à P :

$$C = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (4.1)$$

Les valeurs obtenues sont comprises entre 0 et 1 (cercle parfait). L'objet présente une forme d'autant plus allongée que la valeur de la circularité est éloignée de 1. En étendant ce concept en 3D, Wadell [135] définit la sphéricité d'une particule comme le rapport entre la surface d'une sphère de même volume que l'objet et la surface de l'objet :

$$\psi = \frac{\pi^{1/3}(6V_P)^{2/3}}{A_P} \quad (4.2)$$

où V_P est le volume de la particule, et A_P sa surface.

Bernard et al., [113] ont montré que l'utilisation de la mesure de sphéricité sur des images pixellisées (ou voxellisées en 3D) telle que décrite par Wadell peut conduire à une mésestimation de la sphéricité réelle d'un objet. En microtomographie, le volume d'un objet et sa surface sont obtenues en comptant respectivement le nombre de voxels de l'objet et le nombre de facettes (Fig. 4.14a). Si la mesure du volume est généralement bien approchée, la surface réelle de l'objet est au contraire fortement approximée : la particule de TiO_2 représentée sous la forme de voxels donne une sphéricité de 0,886 en utilisant (4.2), ce qui ne correspond pas à la réalité. Pour mieux estimer les surfaces en 3D, au moins deux possibilités peuvent être adoptées : 1) utiliser un algorithme permettant de lisser les surfaces, tel que le *marching cube algorithm* [136] (Fig. 4.14b) mais la précision sera limitée et dépendra du critère utilisé pour lisser les surfaces ; 2) définir une nouvelle façon de décrire la sphéricité sans estimer de valeur de périmètre ou de surface, mais plutôt en se servant des paramètres volumiques disponibles. Bernard et al., [113] ont ainsi développé une approche basée sur la détermination des moments d'inerties des objets. Le tenseur d'inertie de l'objet est dans un premier temps calculé, puis l'ellipsoïde d'inertie correspondante qui est définie par :

- Le centre de l'objet : il est donné par le centre d'inertie de l'objet.
- Les axes de l'objet : ils sont donnés par les vecteurs propres du tenseur d'inertie.
- La longueur des axes : elles sont données par les valeurs propres du tenseur d'inertie qui correspondent aux moments principaux d'inertie.

La sphéricité est alors décrite comme le rapport entre l'inertie d'une sphère de volume équivalent au volume de l'objet, et le moment d'inertie principal de l'objet le plus grand. Pour une sphère de volume V_b , le moment principal d'inertie est donné par :

$$I_b = \frac{2}{5} V_b R^2 = \frac{2}{5} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} V_b^{5/3} \cong 0,153934 V_b^{5/3} \quad (4.3)$$

Le nouveau coefficient de sphéricité devient :

$$\Psi_I = \frac{0,153934 (V_P)^{5/3}}{I_a} \quad (4.4)$$

où I_a est le plus grand moment principal d'inertie de l'objet.

La sphéricité obtenue avec ce nouveau descripteur Ψ_I pour la particule figure 4.14a est de 0.995, donnant une approximation plus proche de la réalité (cette particule est une sphère quasi parfaite). Les résultats obtenus pour les deux étapes de frittages sont synthétisés dans le graphique figure 4.15. Les calculs sont effectués uniquement sur les particules qui ne sont pas en contact avec les bords de l'image. Les microsphères sont à plus de 50 % sphériques à 1200 °C, et 20 % ont des sphéricités comprises entre 0,90 et 0,95. A 1400 °C, plus de 30 % des billes restent sphériques ($0,90 \leq \Psi_I \leq 0,95$ pour plus de 20 % des particules), mais la sphéricité diminue en dessous de 0,85 pour 51 % d'entre elles. Ce résultat peut s'expliquer par l'importance croissante du frittage entre les billes lorsque la température de calcination augmente, qui génère des *clusters* de TiO_2 comme nous l'avons vu sur les figures 4.13b et d. Ces valeurs ne sont donc pas surprenantes.

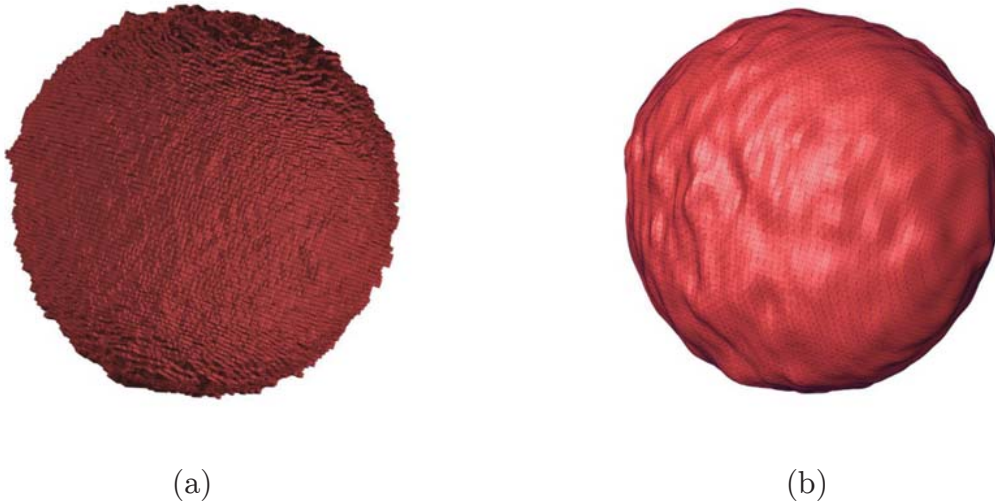


FIGURE 4.14 – Différentes représentations 3D d'une particule de TiO_2 .
a) Particule binarisée représentée par des voxels. La mesure des surfaces dans ce type de représentation est fortement approximée. b) Particule binarisée représentée par des triangles (*marching cube algorithm*). Ce type de représentation permet de lisser les surfaces, réduisant l'approximation.

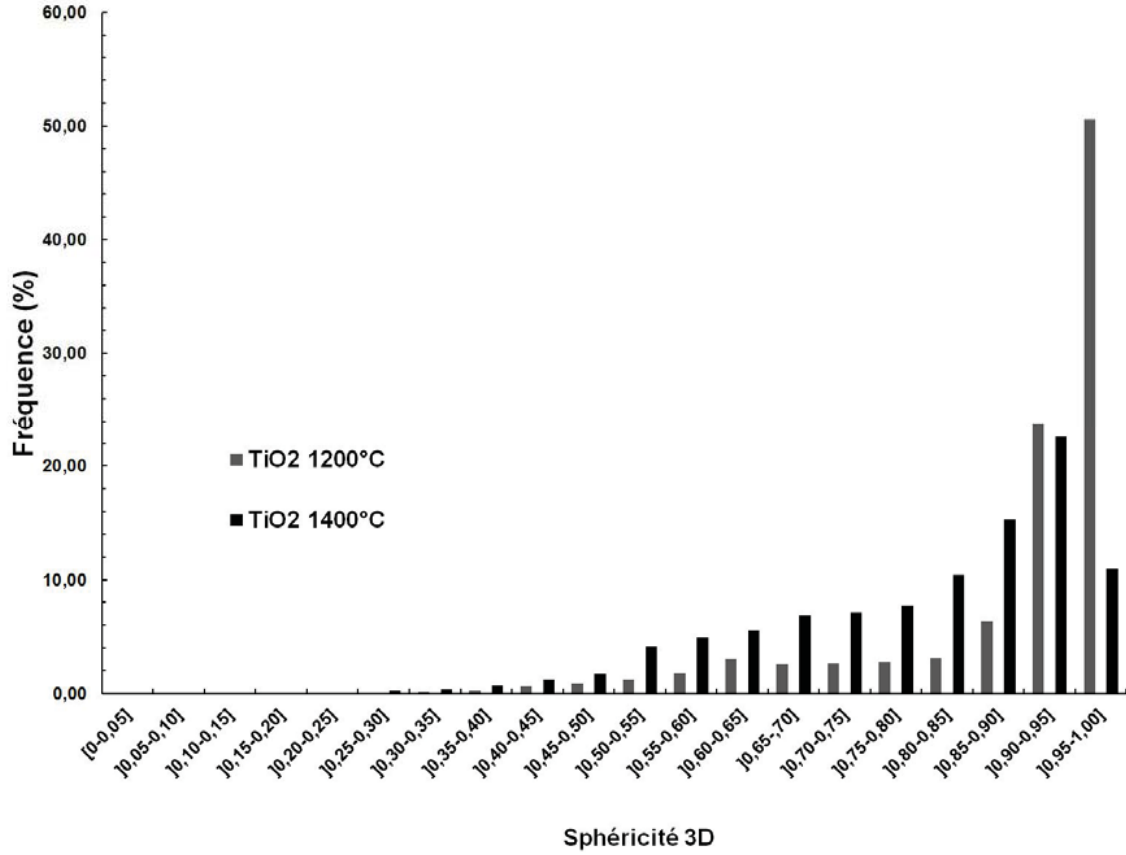


FIGURE 4.15 – Sphéricité des particules de TiO_2 à 1200 °C et 1400 °C.

b) Diamètre équivalent à une sphère

Le diamètre des microsphères a également été évalué en prenant en compte que les objets ne touchant pas les bords du volume. La formule utilisée est celle de la sphère équivalente :

$$D_{eq} = \sqrt[3]{\frac{6 \times \text{Volume}}{\pi}} \quad (4.5)$$

L'histogramme des diamètres équivalents pour les deux traitements thermiques est présenté figure 4.16. La gamme 5-20 μm est la plus représentative pour les $\text{TiO}_2 1200$, avec un pic dans la gamme 10-15 μm . A 1400 °C, c'est la gamme 10-25 μm qui est la plus représentative. Intuitivement, la perte de porosité subie par les particules entre 1200 °C et 1400 °C devrait entraîner une réduction du volume des billes. Cependant, le volume moyen passe de 2525 μm^3 à 4183 μm^3 . Le calcul du diamètre équivalent à la sphère peut se justifier pour les particules $\text{TiO}_2 1200$, mais il trouve ses limites à 1400 °C. Nous avons vu que la sphéricité décroît fortement à cause des particules qui ne frittent pas toujours individuellement. Ramener le diamètre à une sphère alors que la morphologie du *cluster* s'en éloigne est un non-sens.

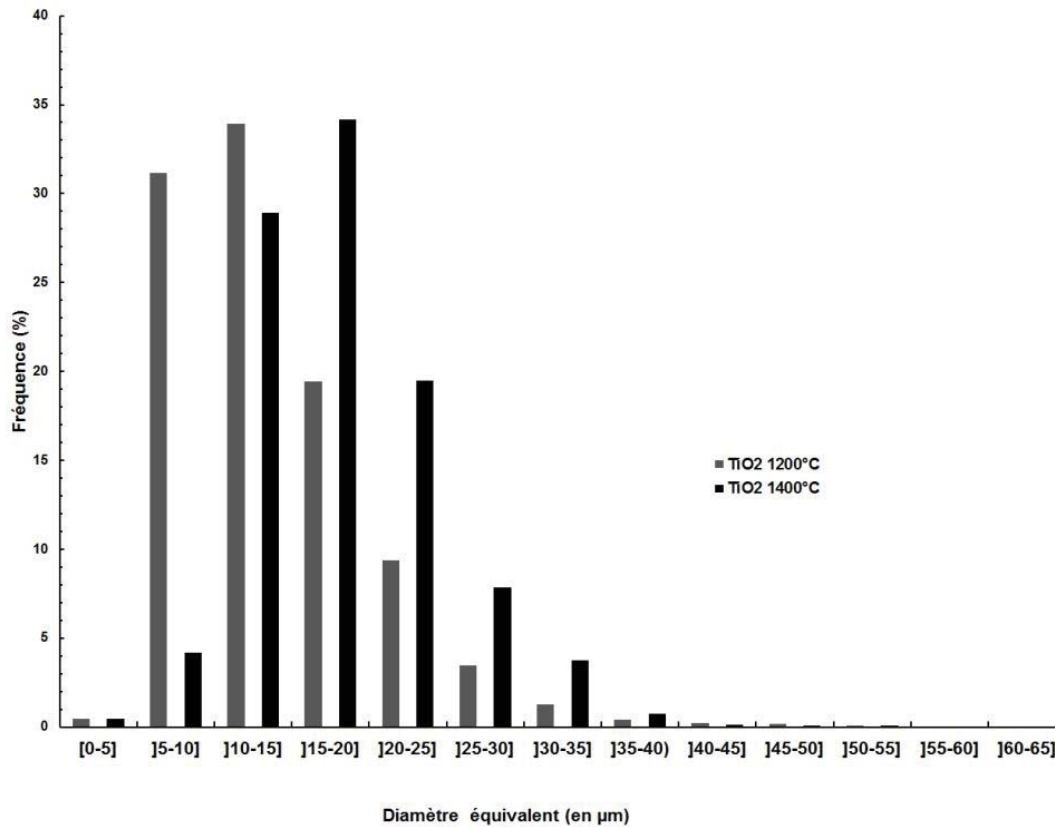


FIGURE 4.16 – Histogrammes des diamètres équivalents pour les microsphères de TiO_2 .

A l'échelle des particules produites (autour de 40-50 μm de diamètres pour les plus grosses) la microtomographie X trouve ses limites lorsqu'il s'agit de comprendre l'évolution de leur microstructure interne. Les tailles de pixels utilisées ne suffisent plus pour les décrire correctement. La nanotomographie à rayons X a récemment repoussé les limites de la résolution, en proposant lorsque les conditions le permettent des tailles de pixels jusqu'à 15 nm. A ces résolutions, les techniques et les conditions expérimentales se complexifient.

4.3.2. Imagerie 3D à haute résolution

4.3.2.1. Nanotomographie de laboratoire et préparation des échantillons

L'avantage de la nanotomographie X est sans conteste les possibilités qu'elle offre en termes de résolutions. Son inconvénient reste la préparation de l'échantillon. Dans le cadre de cette étude nous souhaitons connaître l'évolution de la microstructure interne d'une microsphère calcinée entre 1200 °C et 1400 °C. Le diamètre des microsphères est compris entre 20-40 μm . Elles sont suffisamment petites pour être imagées en intégralité dans le champ de vue des différents appareils. Pour cette première expérience, deux billes de TiO_2 vont être imagées : l'une calcinée à 1200 °C et l'autre à 1400 °C. Ces deux microsphères ont été sélectionnées en étant considérées comme représentatives d'un ensemble de billes pouvant être qualifiées de morphologiquement idéales : elles doivent présenter une très

bonne sphéricité et avoir fritté de façon isolée. Pour assurer une excellente transparence aux rayons X du support d'échantillon, le montage pour l'acquisition consiste à positionner une seule bille au sommet d'une tige en graphite (en l'occurrence une mine de porte-mine de 0,3 mm). La bille est maintenue au sommet par de la colle époxy (Fig. 4.17).

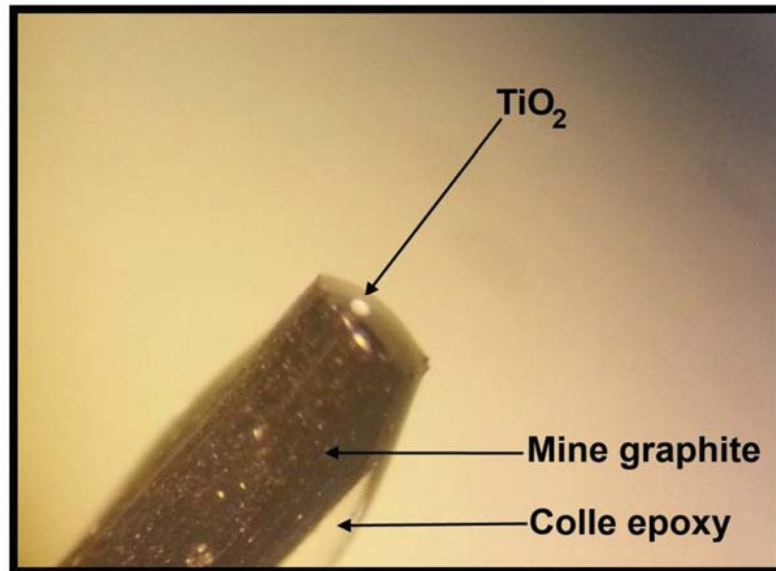


FIGURE 4.17 – Photographie à la loupe binoculaire du montage utilisée en nanotomographie de laboratoire.

Le diamètre de la mine graphite est de 300 μm .

Les images obtenues proviennent d'un Zeiss[®] Xradia Ultra. L'énergie est de 5,4 keV, le champ de vue est de 130 $\mu\text{m} \times 130 \mu\text{m}$ et la taille finale de pixel est de 64 nm \times 64 nm. Les volumes sont reconstruits au format 16-bits. Un filtre médian 3D et un filtre de diffusion anisotrope sont appliqués avant exploitation des images.

4.3.2.2. Résultats expérimentaux

L'objectif principal est d'étudier sur ces images l'évolution de la porosité interne des microsphères entre 1200 °C et de 1400 °C. Pour extraire la porosité de la phase solide, une chaîne de traitement a été mise en place et est appliquée aux deux volumes reconstruits.

a) Procédure de traitement des images

Les traitements présentés ici font partie des outils de bases du traitement des images et de nombreux ouvrages traitent du sujet [90,137]. Nous partons d'une image en niveaux de gris telle que la section présentée en figure 4.18b. Les images sont binarisées de sorte que la phase poreuse soit séparée de la phase solide. La valeur 1 est attribuée à la phase poreuse (en blanc sur les images) et la valeur 0 à la phase solide (en noir sur les images) (Fig. 4.19c). En se contentant de cette segmentation, l'air entourant la particule possède le même

label (la même valeur, soit 1) que la porosité. Pour quantifier la fraction volumique de pores, nous devons connaître le volume de l'objet (solide et pores) et le volume de pores. Il faut donc séparer les pores de l'air. L'opération consiste à appliquer un masque sur l'image. Le masque est obtenu en faisant rouler sur toute la surface de l'objet une boule de rayon donné. Si la boule tombe dans une cavité de l'objet, alors cette cavité fait partie du complémentaire (c'est-à-dire le fond de l'image) et non de l'objet lui-même. En faisant le tour du volume, une enveloppe est créée, puis remplie pour obtenir le masque (Fig. 4.18d). Le programme a été développé par Erwan Plougonven [58] et intégré au logiciel Avizo. Des cycles d'érosions morphologiques sont ensuite appliqués au masque. Une simple multiplication est finalement effectuée entre le masque et l'image binarisée de départ, permettant d'obtenir uniquement la phase poreuse (Fig. 4.18e).

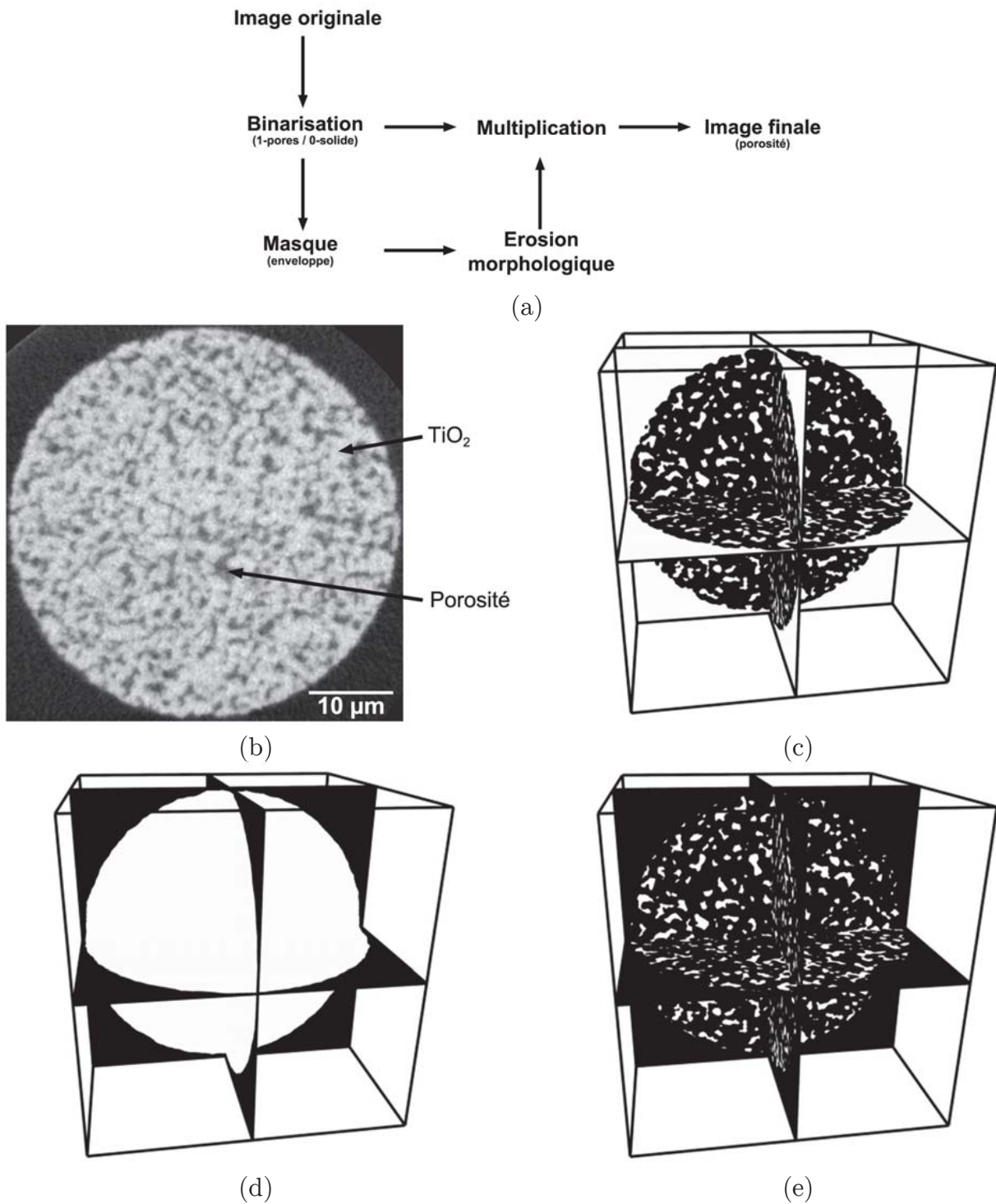


FIGURE 4.18 – Chaîne de traitement des images appliquée pour extraire la porosité.
 a) Chaîne de traitement. b) Section originale. c) Image binarisée. d) Masque de l'image. Il est ensuite érodé.
 e) Résultat de la multiplication de l'image (c) par l'image (d).

b) TiO_2 calcinés à 1200 °C

Le volume reconstruit est conforme à ce qui a été observé en microscopie électronique à balayage. A la surface de la microsphère (Fig. 4.19a), les grains qui la constituent sont *topographiquement* discernables, mais ne peuvent être délimités car l'épaisseur des joints de grains est inférieure à la résolution de l'image. De la porosité est également visible à la surface. L'examen interne de la bille permet de se rendre compte de son homogénéité. Le réseau poreux se comporte de façon similaire quelle que soit l'orientation choisie (Fig. 4.19b). La fraction volumique de pores est de 15,89 %. La connexité du réseau poreux est très élevée.

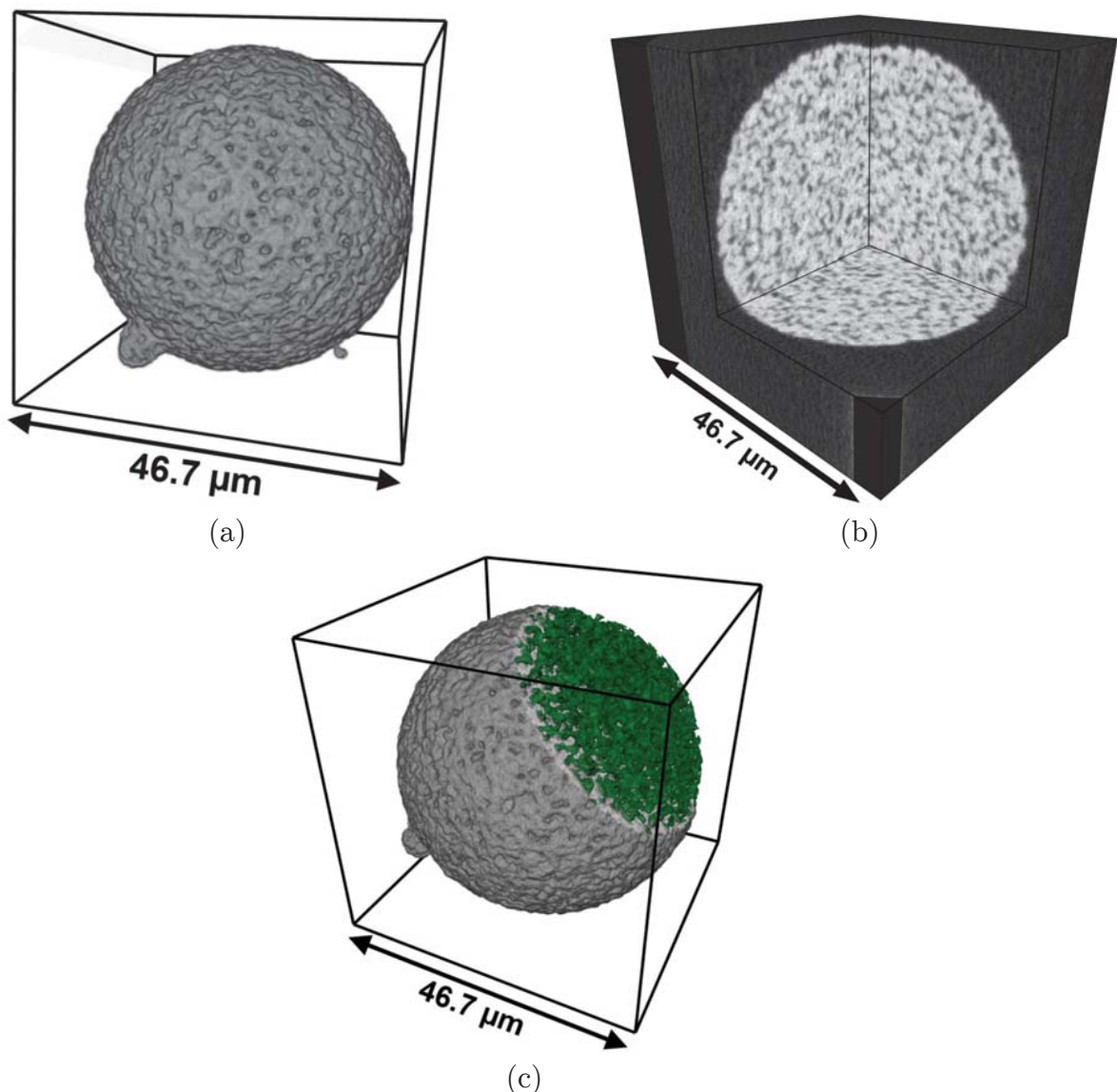


FIGURE 4.19 – Visualisation 3D par nanotomographie X d'une microsphère de TiO_2 calcinée à 1200 °C.

a) Rendu volumique 3D. b) Multiples sections. c) Rendu volumique 3D de la partie solide (en gris) et de la porosité (en vert).

c) TiO_2 calcinés à 1400 °C

La figure 4.20 présente les résultats obtenus après reconstruction et traitement des images. Le rendu volumique (Fig. 4.20a) rend bien compte de l'importance de la densification imposée à la sphère, qui est devenue très lisse. La taille de pixel utilisée (64 nm \times 64 nm) permet de distinguer des marches de croissance visibles au sommet et sur le côté droit de l'image. Quelques cavités sont présentes, vestiges des contacts entre les sphères voisines. L'exploration de la microstructure interne montre que la porosité a fortement diminuée et devient sphérique (Fig. 4.20b et c). La phase solide est dense et homogène. Une zone de densité plus faible à la périphérie de la bille et présentant des facettes est également observable. Il s'agit d'alumine, identifiée auparavant sur les images MEB en figure 4.8a et b. Cette microsphère ayant été frittée sur nacelle d'alumine, il s'agit très certainement du point de contact entre la bille et la nacelle. La fraction volumique de pores est de 1,32 %.

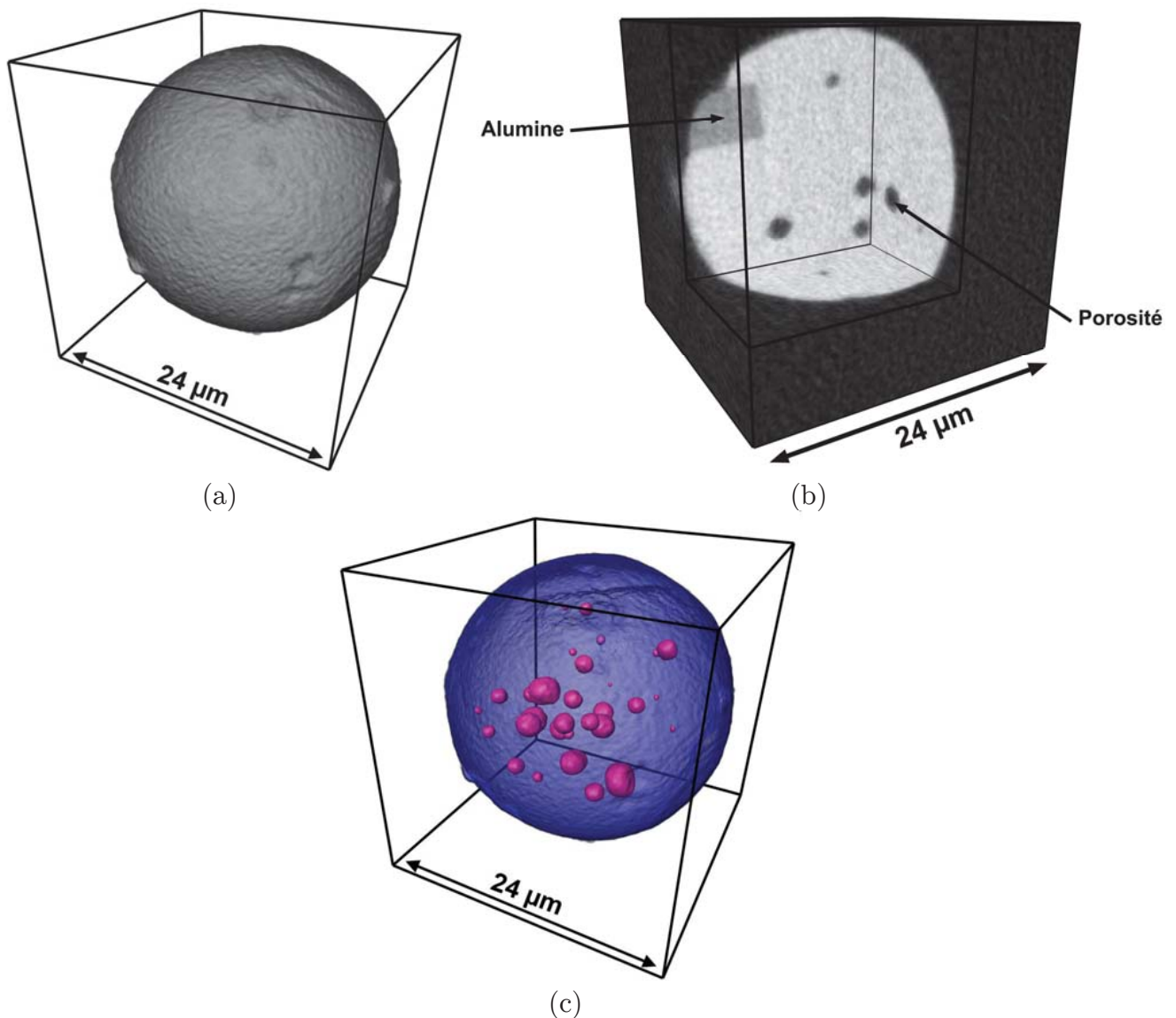


FIGURE 4.20 - Visualisation 3D par nanotomographie X d'une microsphère de TiO_2 calcinée à 1400 °C.

a) Rendu volumique 3D. b) Multiples sections. c) Rendu volumique 3D de la partie solide (en bleu-violet) et de la porosité (en rose).

Ces premières images de nanotomographie nous ont permis de connaître en 3D l'évolution de la microstructure de deux microsphères entre 1200 °C et 1400 °C. Elles montrent que la porosité décroît de façon importante à mesure que la température de calcination augmente, sans que la morphologie externe ne soit perturbée. Les pores deviennent plus sphériques sous l'effet de la coalescence, et tendent vers un équilibre énergétique. Bien qu'intéressants, ces résultats présentent une limite importante : les acquisitions sont réalisées sur deux billes distinctes. Le suivi en température de la même bille doit être réalisé pour pouvoir quantifier un certain nombre de paramètres tels que l'évolution de la fraction volumique de pores, du volume de la bille, ou encore le suivi de la

croissance des grains de TiO_2 . En ce sens, nous proposons dans la prochaine partie une approche originale développée dans le cadre de cette thèse pour le suivi haute température par nano-holotomographie *in-situ* d'une microsphère de TiO_2 .

4.3.3. Suivi de processus de frittage par nano-holotomographie synchrotron *in situ*

L'objectif consiste à suivre le frittage interne entre 1200 et 1400 °C de microsphères de TiO_2 de diamètres compris entre 20 et 50 μm .

4.3.3.1. Conditions expérimentales

a) Principes généraux de l'holotomographie X

Les propriétés de cohérence spatiale des faisceaux synchrotrons engendrent des effets de contraste de phase liés à des interférences entre les ondes diffractées par l'échantillon après propagation lorsque l'échantillon est placé à une certaine distance du détecteur [138]. Jusqu'à présent, les acquisitions tomographiques présentées ont été réalisées en champ proche, c'est-à-dire lorsque l'échantillon est à une distance proche du détecteur. Dans ce contexte, seule l'atténuation linéique pour chaque voxel est calculée car il n'y a pas l'intervention de phénomène d'interférence. En déplaçant l'échantillon à une distance suffisante, il est possible d'exploiter les phénomènes d'interférences. L'holotomographie [139] consiste à imager à différentes distances échantillon-détecteur la cartographie 3D de la phase et non plus celle de l'absorption linéaire et suivre pour chaque distance l'évolution du déphasage. Lorsque le faisceau est parallèle, la taille du pixel ne change pas et est défini par l'optique du détecteur utilisée. Pour outrepasser cette restriction, l'holotomographie par grandissement géométrique a été développée depuis plus d'une dizaine d'années à l'ESRF et récemment, une ligne de nano-imagerie (ID-16) proposant cette technique a été construite. C'est sur cette ligne que les microsphères ont été examinées.

L'holotomographie par grandissement géométrique [140,141] consiste à créer un faisceau de rayons X intense et divergent, et d'utiliser cette divergence pour réaliser des agrandissements des projections par simple déplacement du détecteur loin du point focal. Ce principe a déjà été évoqué dans le Chapitre 2 : il est utilisé dans les microtomographies de laboratoires pour faire varier la résolution. Dans les sources de laboratoires, le facteur physique limitant est la taille du point focal qui est difficilement inférieure au micromètre. Lorsqu'il descend en dessous du micromètre, l'intensité des rayons X émis est plus faible. Le temps d'exposition doit être augmenté, ce qui amène à diminuer le rapport signal sur bruit. La focalisation des rayons X n'est pas évidente, néanmoins les récents développements menés sur les optiques tels que les miroirs Kirkpatrick-Baez (KB) (Fig. 4.21) permettent de maintenant de focaliser les faisceaux synchrotrons. La taille du point focal peut descendre

en dessous d'une taille latérale de 100 nm. L'image holotomographique finale est constituée de quatre acquisitions tomographiques à différentes distance entre le point focal et le détecteur. Pour cette étude, chacune des images finales reconstruites ont une taille de pixel de $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ pour un volume de $128 \mu\text{m} \times 128 \mu\text{m} \times 108 \mu\text{m}$, et occupent environ 56 Go d'espace disque.

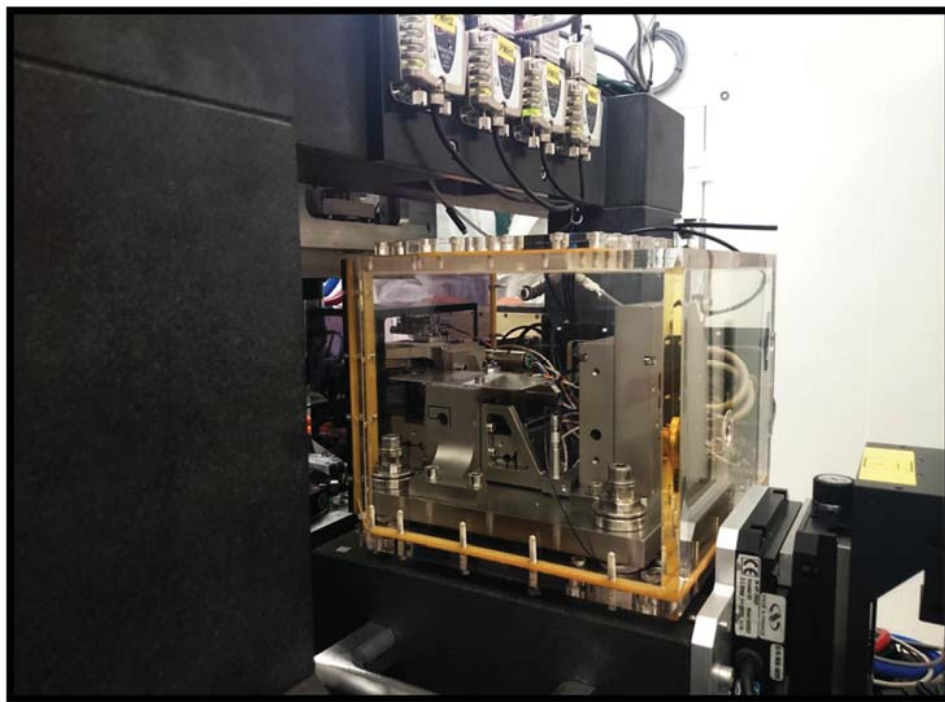


FIGURE 4.21 – Miroirs KB de la ligne ID-16B.

b) Préparation des échantillons

Pour pouvoir suivre par tomographie l'évolution du frittage interne d'une microsphère, le support d'échantillon doit présenter plusieurs caractéristiques :

- Être transparent aux rayons X ou peu atténuant et de faible diamètre.
- Il doit être suffisamment résistant aux températures élevées (minimum 1500°C) et relativement inerte chimiquement.

Peu de matériaux satisfont ces conditions. Le nitrure de bore (BN) était un candidat idéal car très transparent aux rayons X, inerte, et facile à usiner. L'inconvénient est que l'expérience de frittage n'est pas réalisée sous atmosphère contrôlée et qu'il s'oxyde autour de 800°C . L'oxyde de béryllium est également intéressant mais nécessite des conditions d'usinage très contrôlées du fait de sa très haute toxicité. Le choix s'est finalement porté sur des tubes d'alumines de 0,2 mm de diamètre intérieur. Ils sont peu atténuants et résistent aux hautes températures (1700°C). Cependant il a été montré lors des étapes de calcination

des microsphères à 1400 °C que l'alumine diffuse dans la structure des billes. Il est donc impératif de choisir des billes qui ne soient pas en contact avec les parois du tube.

Un autre élément délicat concerne la gestion du frittage entre les microsphères qu'il est souhaitable d'éviter pour conserver la morphologie de la bille et faciliter le suivi radiographique. Pour l'éviter, les microsphères de TiO_2 1200 sont dispersées en petite quantité dans des particules de carbure de silicium (SiC) de 100 μm de diamètre. Le point de fusion du SiC se situe entre 2650 °C et 2950 °C. Le tube d'alumine est fermé de part et d'autre avec de la colle céramique résistant aux hautes températures.

Un thermocouple S (Pd-Rh) est introduit dans un tube en mullite jusqu'au sommet. Le tube d'alumine contenant les microsphères et le SiC est fixé à la colle céramique haute température sur le sommet du tube de mullite et l'ensemble est collé à la colle céramique sur un porte échantillon. L'échantillon et une partie du tube de mullite se retrouvent dans l'enceinte du four lorsqu'il est abaissé. La température lue par le thermocouple est celle à la base de l'échantillon. La figure 4.22 illustre le montage. Ce dernier a été contrôlé en radiographie avec un Zeiss[®] Xradia Versa.

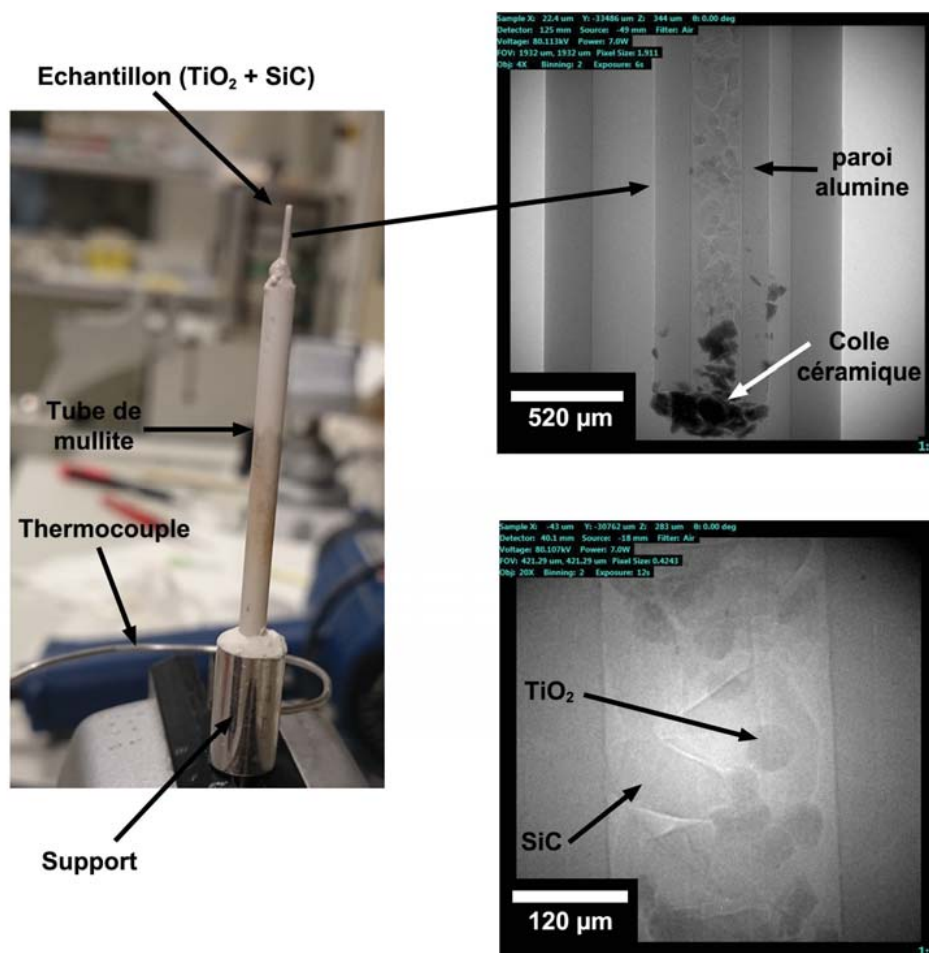


FIGURE 4.22 – Echantillon et montage utilisé.

c) L'expérience de frittage *in-situ*

L'échantillon monté sur son support est positionné sur la platine rotative motorisée. Un four cloche MicroFiberTM Heater FibHeat200 (société MHI) est monté au-dessus de la platine (Fig. 4.23). Il dispose d'une ouverture à la base de 8 mm pour l'insertion de l'échantillon dans la chambre et de deux ouvertures sur les parois pour laisser passer le faisceau de rayons X. La montée en température est effectuée en augmentant la puissance du four et son évolution est contrôlée par le thermocouple positionné dans l'échantillon. Une calibration est nécessaire car la température à l'intérieur du four peut varier de 200 °C sur quelques millimètres. Un second thermocouple est placé dans la partie supérieure du four pour quantifier cet écart. Malgré la calibration, il est difficile d'être précis sur les températures effectivement vues par l'échantillon.

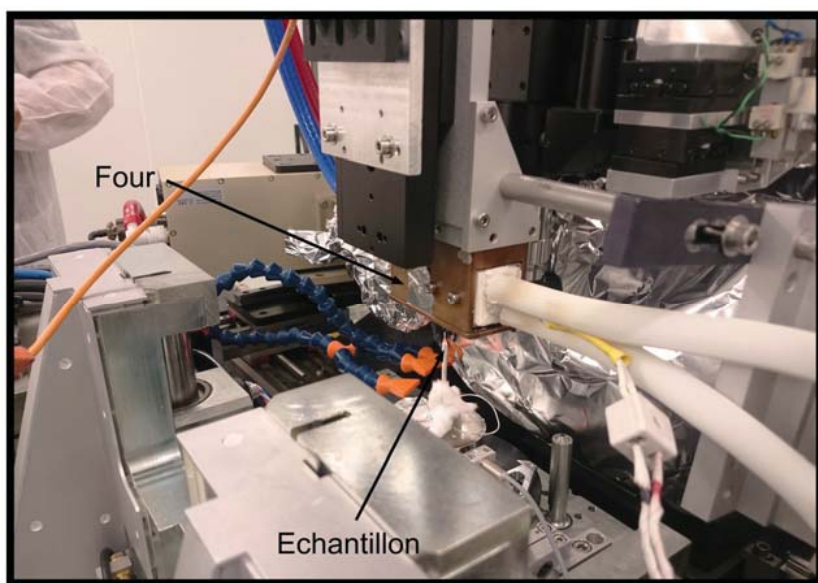


FIGURE 4.23 – Banc d'acquisition sur ID16-B

Le protocole établi pour cette expérience *in-situ* consiste à réaliser plusieurs acquisitions à différentes températures déterminées comme critiques pour les principaux changements de microstructure identifiés. Les températures caractéristiques se situent entre 1250 et 1400 °C. Les premiers essais ont montré qu'il était difficile pour le four d'atteindre les 1400 °C. Les cycles de températures choisis explorent finalement une fenêtre comprise entre 1100 °C et 1300 °C, ce qui permet d'observer un certain nombre de changements dans la microstructure compte-tenu des images MEB présentées auparavant. Choisir une température plus basse pour commencer les acquisitions permet de tenir compte des erreurs sur la température et d'éviter de manquer un brusque changement dans la microstructure de la bille. Les premiers cycles se font avec des pas de températures d'acquisitions relativement grands (1100, 1150, 1200, 1250 °C). Pour aller jusqu'à 1300 °C, le dernier cycle est plus resserré (1275, 1300 °C).

L'expérience se déroule de la façon suivante : après calibration, le four est maintenu à une température d'environ 900 °C. A ce stade il est en position haute, c'est-à-dire au-dessus du faisceau de rayons X. L'échantillon contenant le mélange TiO_2 1200/SiC est contrôlé par radiographie et une microsphère est sélectionnée. Elle doit être la plus isolée possible des autres billes et être suivie tout au long de l'expérience. Le four est ensuite abaissé, puis la température est montée progressivement en augmentant la puissance du four, jusqu'à atteindre le premier palier de 1100 °C. La montée en puissance doit reproduire le plus possible le comportement linéaire de la rampe appliquée lors de la calcination en laboratoire, à savoir 3,4 °C/min. A 1100 °C le four est levé pour figer la structure (trempe à l'air à la température ambiante). L'acquisition holotomographique est ensuite réalisée : l'échantillon se déplace sur quatre distances et un scan à chaque distance est effectué. Après cette première phase le four, toujours maintenu à 1100 °C durant l'acquisition, est rabaissé. Sa puissance est ensuite montée pour atteindre le palier suivant fixé à 1150 °C. Le four est de nouveau levé, l'échantillon est trempé et une seconde acquisition est réalisée. Les différents paliers de température pour chacune des acquisitions sont illustrés sur la figure 4.24. Le temps d'attente entre deux acquisitions complètes (centrage de la microsphère choisie, montée en température jusqu'au palier, acquisition complète) est d'environ 2h.

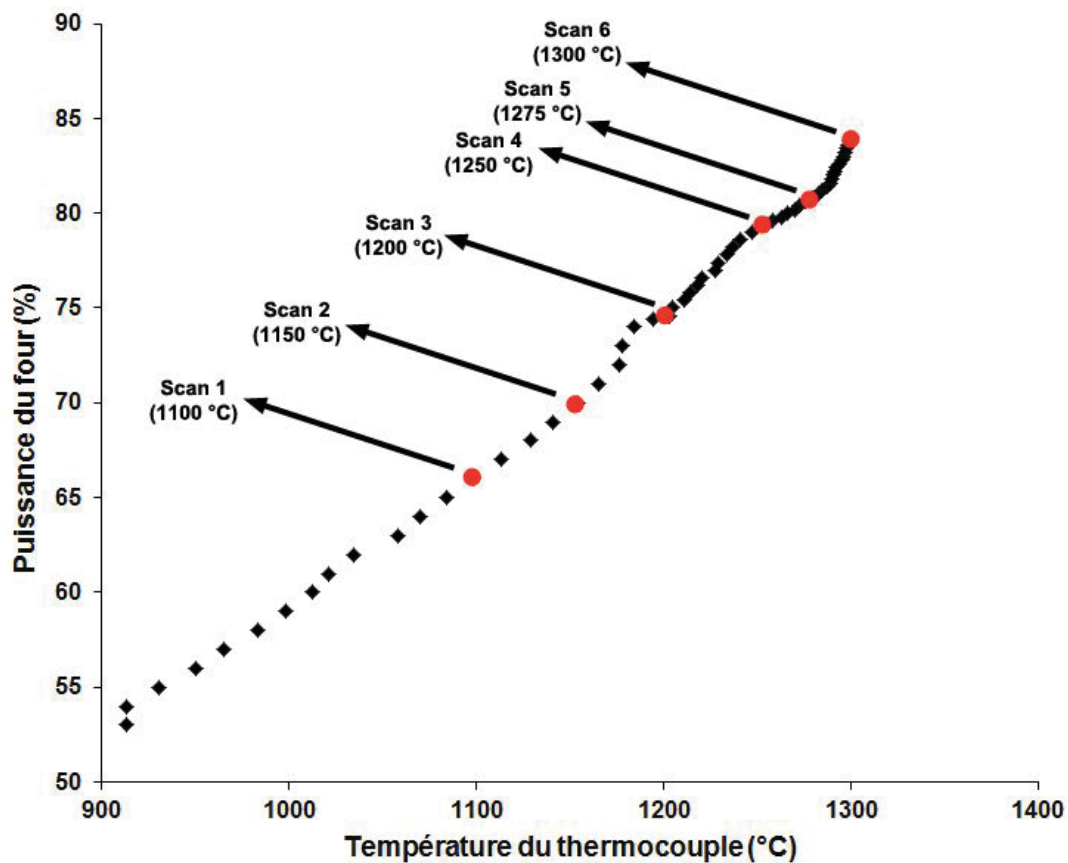


FIGURE 4.24 – Procédure expérimentale appliquée.

4.3.3.2. Résultats

Les volumes ont été reconstruits par Julie Villanova (ID-16B, ESRF). Les rendus volumiques 3D sont présentés en figure 4.25. Sur cette figure, les grains de SiC ne sont pas visibles. La microsphère choisie n'est pas en contact avec les autres sphères de TiO_2 à 1100 °C. En augmentant la température, des contacts vont s'établir entre les sphères et le frittage entre les billes commence dès 1150 °C. A partir de 1200 °C, les sections montrent que les grains de SiC commencent à fritter avec les TiO_2 (Fig. 4.26). Une phase liquide contenant des bulles se forme et pénètre la structure principalement au niveau du contact SiC/ TiO_2 . Le reste de la microstructure ne semble pas affectée. Les sections révèlent que la porosité décroît lorsque la température augmente, et la surface de la microsphère devient plus irrégulière.

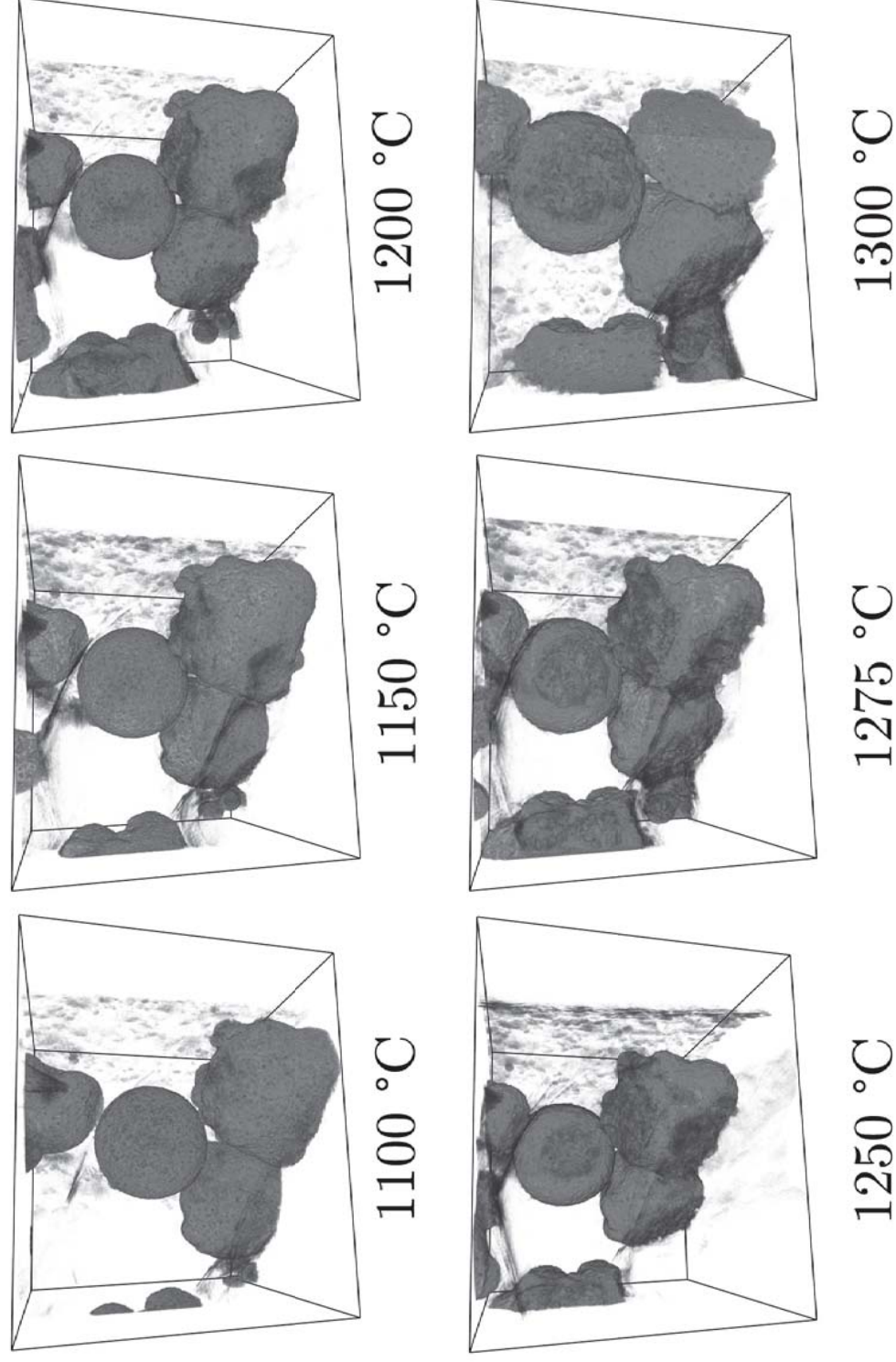


FIGURE 4.25 – Rendus volumiques 3D de la microsphère sélectionnée pour les différentes températures de frittage appliquées. Chaque volume fait $128 \mu\text{m} \times 128 \mu\text{m} \times 108 \mu\text{m}$.

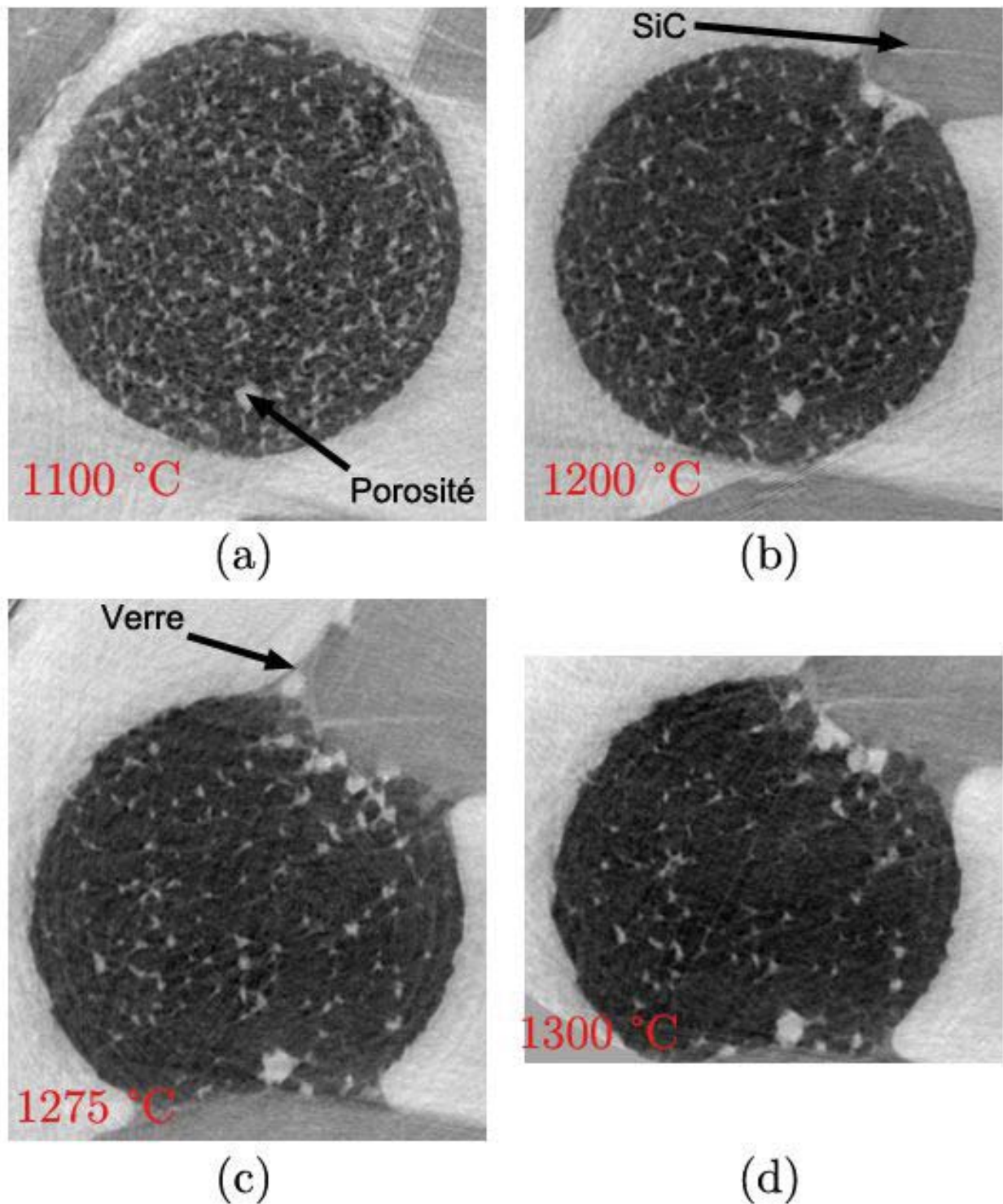


FIGURE 4.26 – Sections microtomographiques montrant l'évolution de la microstructure de la microsphère de TiO_2 lors de la montée en température.

Une étude quantitative a été menée sur l'évolution de la fraction volumique de la porosité. Le frittage SiC/TiO_2 étant important entre 1200 et 1300 °C, le volume de la microsphère change. Les valeurs obtenues sont donc biaisées, mais sont tout de même révélatrices des changements de la microstructure interne.

La porosité interne est extraite en reprenant la méthode expliquée dans 4.3.2.2.a). Pour les images d'holotomographie, la microsphère que l'on cherche à analyser doit être séparée des autres amas de TiO_2 . En observant la figure 4.25, il apparaît très vite que la séparation de la microsphère d'intérêt des autres microsphères de TiO_2 est délicate, surtout après 1200 °C. Les contacts SiC/TiO_2 ne sont pas problématiques car leurs niveaux de gris sont distincts (Fig 4.26) : la valeur seuil choisie pour les microsphères n'inclue pas le SiC, mais la géométrie finale de la bille est modifiée en phase avancée de frittage. La procédure de séparation des microsphères est différente de celle choisie pour la séparation des billes déposées dans les capillaires en verre (cf. 4.3.1.2). Elle utilise la méthode développée par Erwan Plougouven et Nicolas Combaret pour la construction de modèles de réseaux de pores [58,142]. Les microsphères peuvent être assimilées à un milieu poreux et un squelette de l'espace poral vient définir la position du centre de chaque pore. Le squelette est converti en un graphe où les centres déterminés sont représentés par des nœuds. Le squelette étant sensible au bruit, plusieurs nœuds vont être présents et des étapes de fusions sont nécessaires. Les nœuds restant vont servir de marqueurs de la ligne de partage des eaux. Les pores sont ensuite individualisés en étant inondés comme décrit dans 4.3.1.2., avec toutefois une nuance : la ligne de séparation n'est pas nulle, mais est attribuée aléatoirement à l'un ou l'autre des pores individualisés. Les surfaces séparant deux pores sont en contact l'une avec l'autre.

Pour résumer, la procédure se déroule de la façon suivante :

- 1- La porosité de l'ensemble des microsphères est segmentée
- 2- Un masque des microsphères est calculé
- 3- Les microsphères sont séparées par la méthode de partitionnement des réseaux de pores
- 4- Le label correspondant à la microsphère d'intérêt est conservé, les autres sont supprimés
- 5- La porosité segmentée est multipliée par le masque
- 6- Seule la porosité de la microsphère d'intérêt est déterminée

La figure 4.27 montre l'évolution de la porosité interne de la bille de TiO_2 en fonction de la température. Une même couleur correspond à une même composante connexe de la porosité. Il apparaît clairement que plus la température augmente, plus la porosité connectée diminue et plus le nombre de pore isolés augmente. Un autre moyen de représentation de la porosité est utilisé en figure 4.28. Les pores sont représentés par un squelette. Les branches du squelette représentent les connexions entre les pores. Plus il y a de branches, plus les pores sont connectés les uns aux autres. Un squelette sous forme de point signifie que le pore est déconnecté des autres. Le nombre de branche diminue

également en augmentant la température. De nombreux points sont observables à 1300 °C. Des branches sont visibles à la périphérie, au niveau de la zone de contact TiO₂/SiC. Elles ne sont pas représentatives de la microstructure interne.

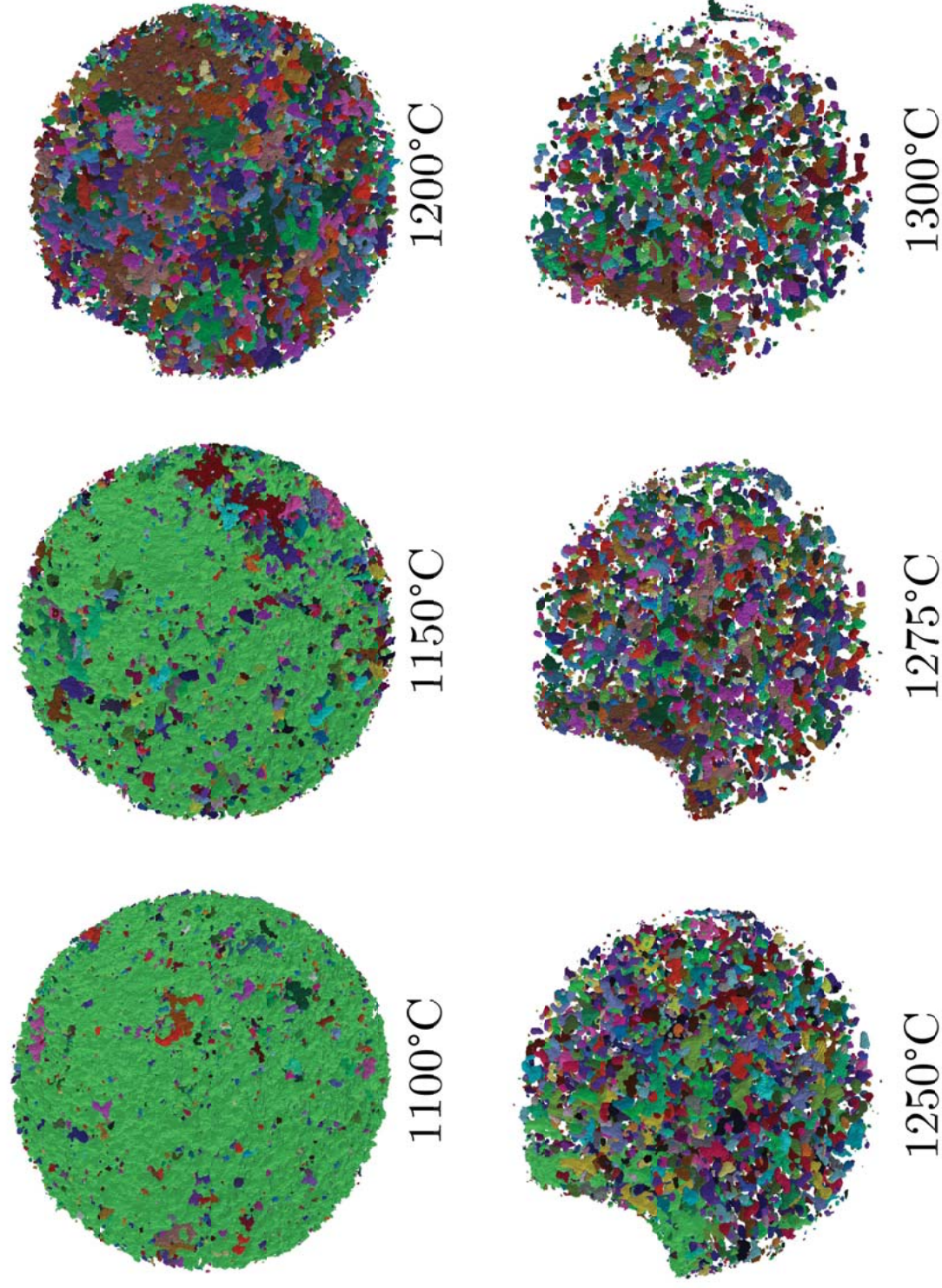


FIGURE 4.27 – Evolution de la porosité en fonction de la température. Une couleur désigne un ensemble de pores connectés.

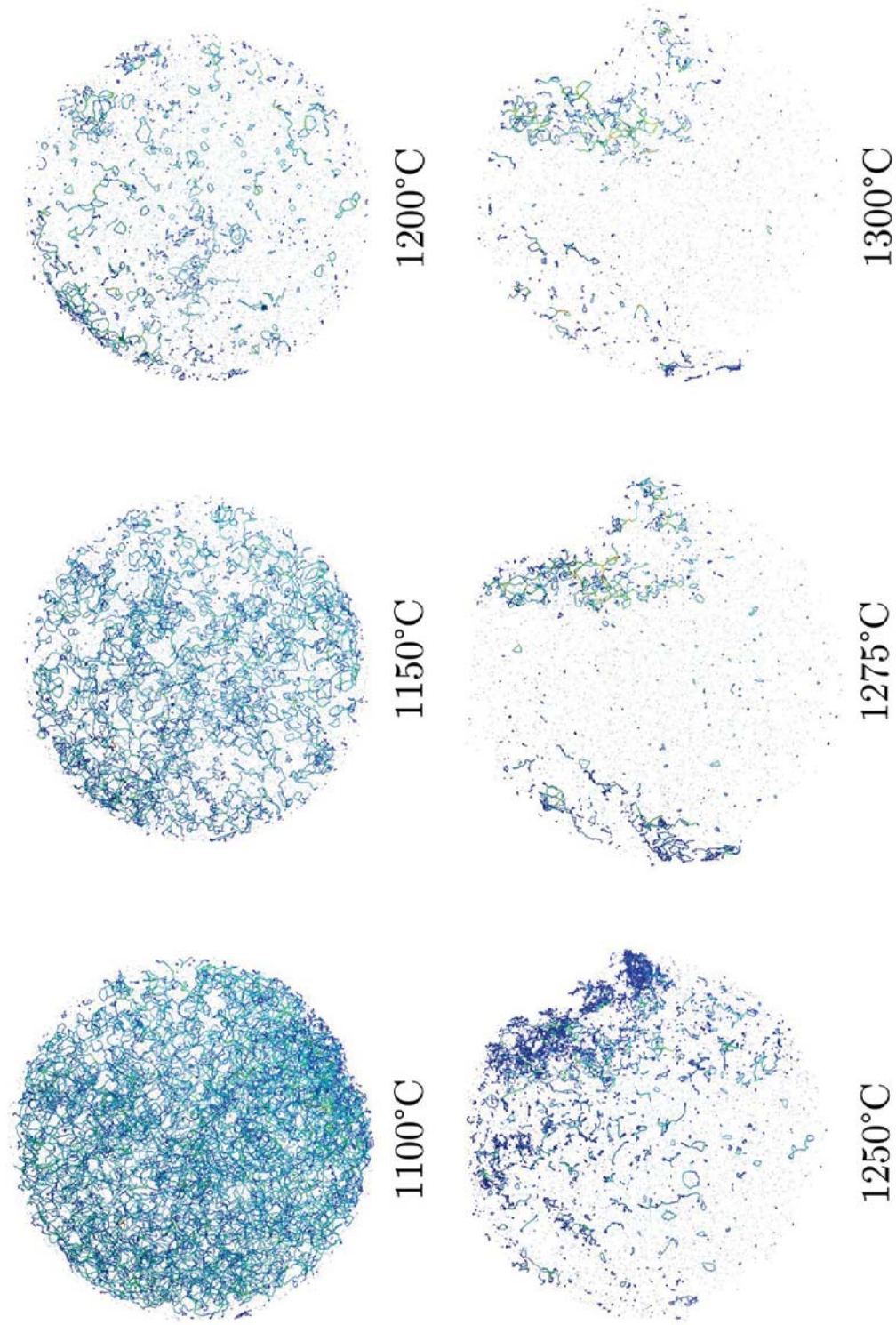


FIGURE 4.28 – Squelettisation de l'espace poral témoignant de la diminution de la porosité connectée.

La variation de la fraction volumique de porosité est quantifiée sur un sous-volume de même dimension ($15\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ }\mu\text{m}$) pris au centre de chaque volume reconstruit (Fig. 4.29). Elle est de 12,91 % à 1100 °C, et de 3,19 % à 1300 °C (Fig. 4.30). La porosité baisse très rapidement entre 1100 et 1200 °C en perdant 8,15 %, alors qu'entre 1200 et 1300 °C, elle ne diminue que de 1,56 %. Les mécanismes de diffusion de la matière se font plus rapidement dans les premiers stades de frittage car le nombre de joints de grains est important. En stade avancé, le nombre de joints de grains diminue et il devient plus difficile d'éliminer les pores.

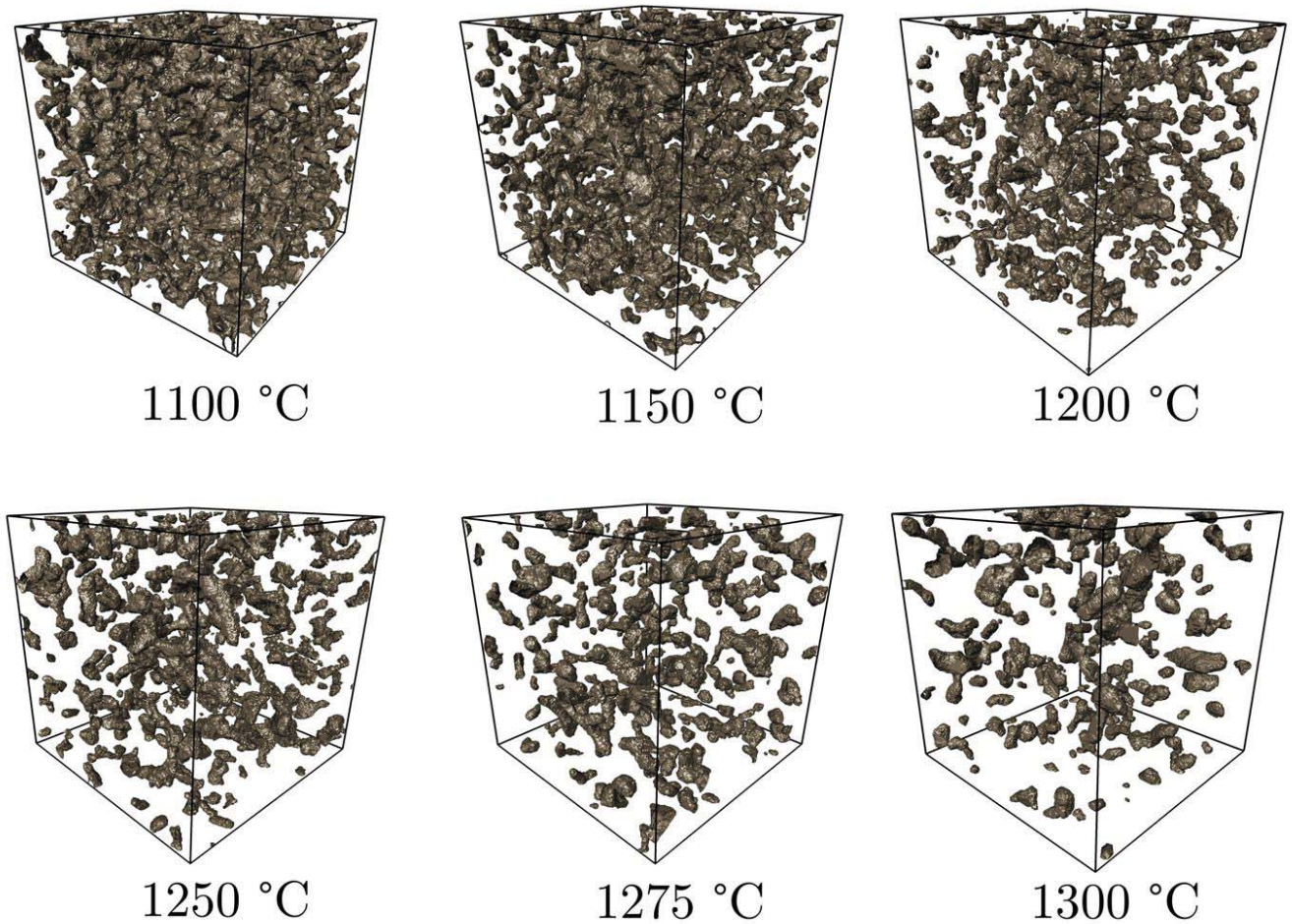


FIGURE 4.29 – Evolution de la porosité en fonction de la température dans un sous-volume ($15\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ }\mu\text{m}$) de la microsphère de TiO_2 .

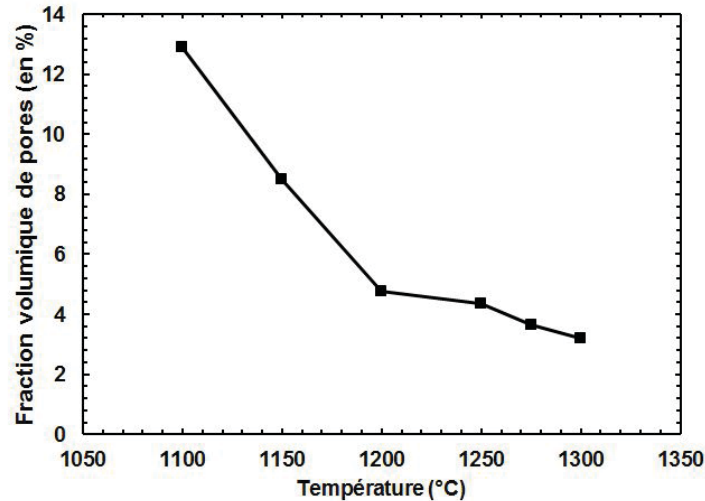


FIGURE 4.30 – Quantification de l'évolution de la fraction volumique de pores dans un sous-volume extrait au centre de la microsphère de TiO_2 .

L'expérience de frittage *in-situ* par nanotomographie X a permis d'évaluer les changements subits par la microstructure d'une microsphère de TiO_2 dans les premiers stades de calcination (1100 – 1300 °C). La mise en œuvre de ce type d'expérience est délicate. Le frittage entre les billes est difficile à éviter, et l'utilisation du SiC a amplifié le problème. Le SiC est un matériau qui est généralement fritté à une température supérieure à 2000 °C. Récemment, des composites SiC/ TiO_2 ont été frittés dans un four tubulaire à une température de 1450 °C [143]. Le TiO_2 permet de diminuer la température de frittage du SiC par diffusion, ce qui peut expliquer les résultats obtenus.

Pour observer les effets du frittage entre le SiC et les microsphères de TiO_2 , les tubes d'alumine contenant les échantillons de SiC/ TiO_2 préparés pour l'expérience de nanotomographie ont été placés dans un four à moufle et le cycle de calcination à 1400 °C a été appliqué. Les échantillons ont ensuite été cassés dans un mortier en agate puis observés par MEB (Fig. 4.31). Les images révèlent que la microstructure des microsphères est complètement bouleversée lorsque elles frittent avec le SiC (Fig. 4.31a). Les analyses EDS pratiquées sur ces billes indiquent la présence de Ti, Si et C. Le verre entourant certaines microsphères est composé majoritairement de SiC (Fig. 4.31b et c). Lorsque les microsphères frittent normalement, elles atteignent un niveau de densification élevé, probablement lié au confinement du milieu (Fig. 4.31d).

Malgré les difficultés, ces premiers résultats sont très encourageants et un nouveau protocole expérimental est actuellement en développement. Il consistera à déposer une seule bille sur un support usiné en conséquence.

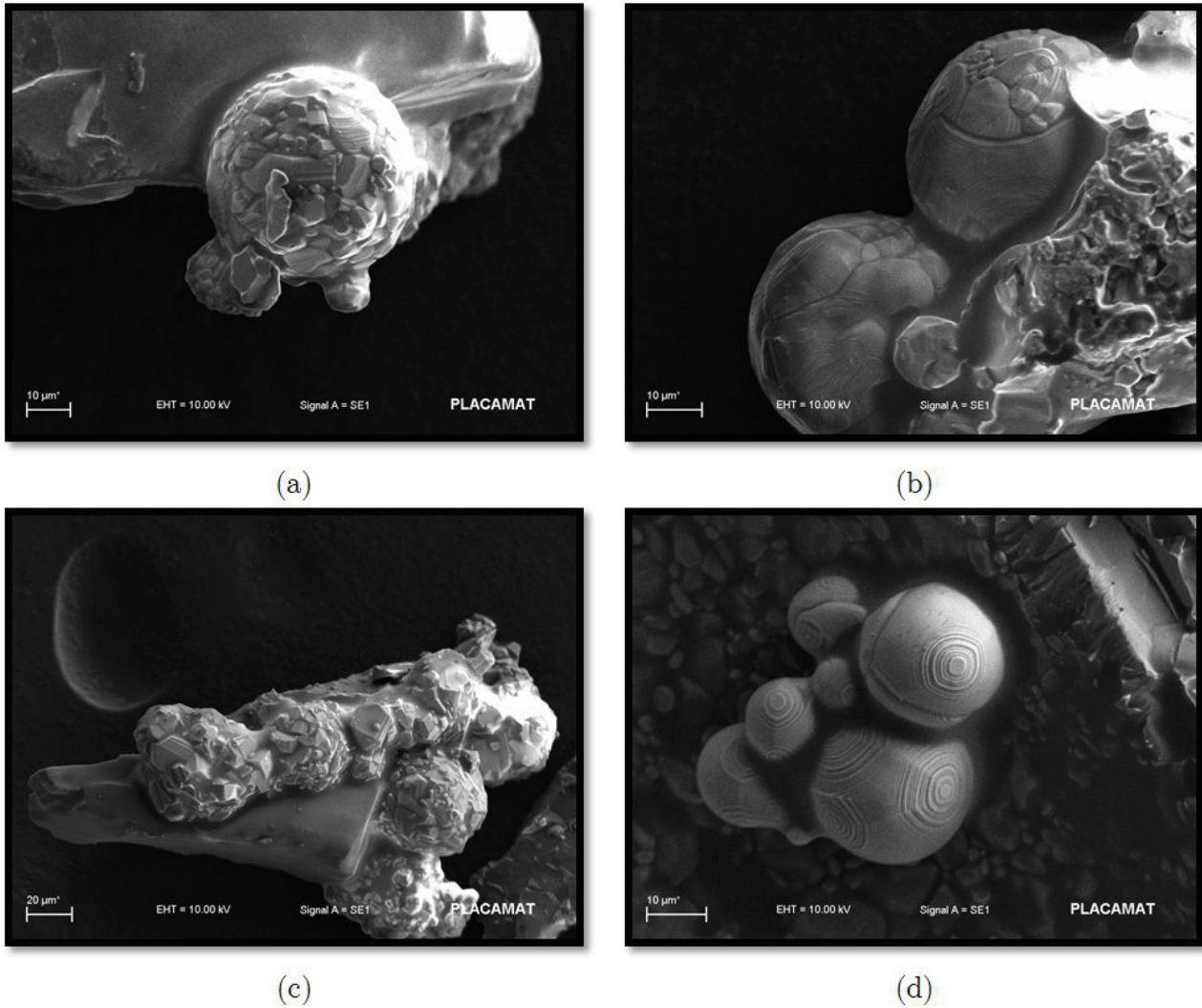


FIGURE 4.31 – Micrographies MEB des échantillons préparés pour l'expérience de nano-holotomographie X.

4.4. De nouvelles perspectives : vers des composites BST- TiO_2 obtenus par frittage SPS

Cette partie présente l'élaboration de composites BST- TiO_2 obtenus par SPS [144]. Trois types de composites ont été élaborés : des bicouches et multicouches de $\text{B}_{65}\text{S}_{35}\text{T}_{\text{icmcb}}$ et de TiO_2 , et des composites 3D pour lesquels les microsphères de $\text{TiO}_2 1200$ et $\text{TiO}_2 1400$ sont dispersées aléatoirement dans la matrice de $\text{B}_{65}\text{S}_{35}\text{T}_{\text{icmcb}}$. Le frittage par SPS (ICMCB) des composites est réalisé sous vide secondaire à une température de 1200 °C et 1300 °C, durant 10 minutes. Le courant pulsé est fait de 12 pulses suivies de deux périodes sans courant. La pression uniaxiale appliquée est de 90 MPa. La réoxydation est réalisée sous air à une température de 800 °C durant 10h.

Les résultats obtenus ont montré l'apparition d'une interphase $\text{Ba}_{1,14(2)}\text{Ti}_8\text{O}_{16-\delta}$ pour chacun des composites. Cette interphase provient de la réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} et apparait préférentiellement dans la phase TiO_2 . Cette réduction est compensée par la

réduction de lacunes d'oxygène. Les cations de Ba^{2+} , très mobiles, diffusent essentiellement dans la phase TiO_2 . L'épaisseur de cette interphase dépend de la direction du courant et de la température de frittage. Un tel degré d'optimisation est une première dans les multicouches diélectriques et doit pouvoir être étendue à d'autres oxydes. Enfin, les composites 3D permettent d'obtenir des permittivités diélectriques géantes ($\epsilon' > 50000$) qui peuvent être ajustées en fonction du nombre de cycles de réoxydation.

En se focalisant principalement sur les composites 3D, il apparaît sur les images MEB que la température de calcination des microsphères joue un rôle important sur leur comportement mécanique durant le frittage SPS. Les microsphères calcinées à 1200°C et utilisées en tant qu'inclusions se déforment et prennent en 2D l'allure d'ellipsoïdes (Fig. 4.32a). Le cœur et l'interphase subissent la même déformation. En étant pré-calcinées à 1400°C et suite au frittage du composite par SPS, elles ne se déforment plus (Fig. 4.32b). Des acquisitions 3D par tomographie X vont prochainement être réalisées sur ces matériaux composites, avec pour objectif la caractérisation de la microstructure 3D des inclusions et des interphases.

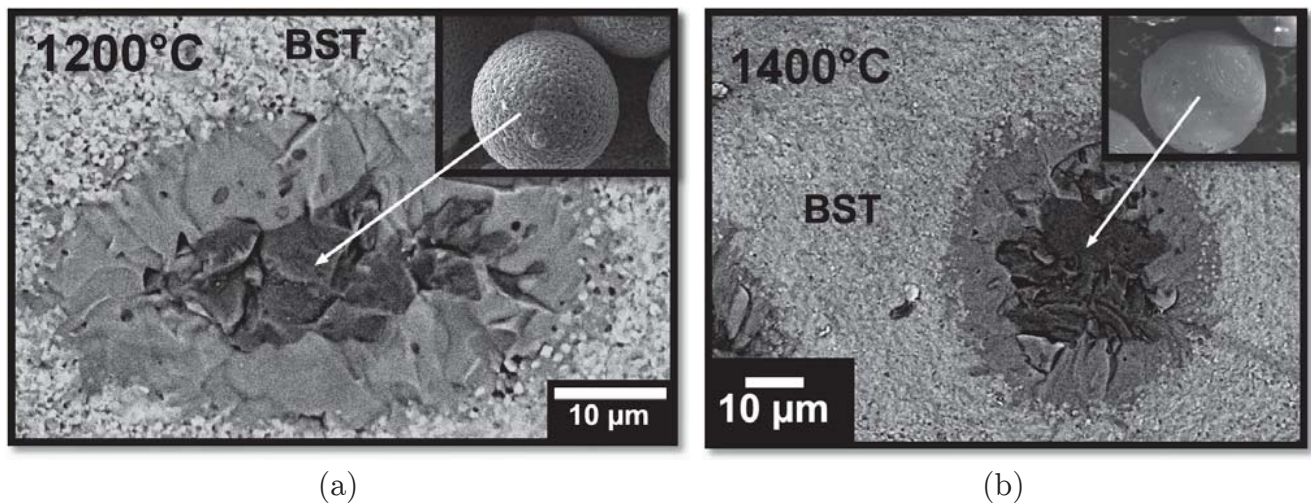


FIGURE 4.32 – Composites 3D BST 65/35 + $\text{TiO}_2 1200$ (a) et BST 65/35 + $\text{TiO}_2 1400$ (b).

En complément des images MEB, des essais de nano-indentation *in-situ* ont été réalisées sur les microsphères de TiO_2 . Les essais de nano-indentation sont utilisés pour l'évaluation des propriétés mécaniques de nombreux matériaux à l'échelle nanométrique [145,146]. Le nano-indenteur peut être couplé à un appareil de visualisation tel qu'un microscope électronique à balayage. Il permet alors la combinaison d'un test mécanique *in situ* et d'une visualisation en temps réel du comportement mécanique. Des essais de nano-indentation *in-situ* ont été réalisés sur les microsphères de $\text{TiO}_2 1200$ et $\text{TiO}_2 1400$ par la société Hysitron/Cordouan (en collaboration avec Stéphane Aguy, Jérôme Majimel, Christian Ulysse et Ude Hangen). Un test en compression est effectué en plaçant la microsphère entre un indenteur conique à bout plat de $50\ \mu\text{m}$ de diamètre au niveau de sa

pointe et un verre sodocalcique (Fig. 4.33). Les tests de compressions sont asservis en déplacement. L'objectif est d'atteindre durant un cycle de compression la contrainte maximale jusqu'à rupture, pour pouvoir déterminer une force maximale critique. Les essais mécaniques ont été pratiqués sur 10 microsphères pour chacune des deux températures de calcination des TiO_2 . Les résultats obtenus sont synthétisés dans le graphique en figure 4.34. Le comportement mécanique TiO_21200 est souple en moyenne. Des fissures sont détectées avant d'atteindre le point de rupture de l'éprouvette. La force maximale moyenne est de 0,3202 N. Pour les TiO_21400 , l'éprouvette est détruite dès que la limite d'élasticité est atteinte. La force maximale atteinte est en moyenne supérieure aux TiO_21200 : elle est de 0,4440 N.

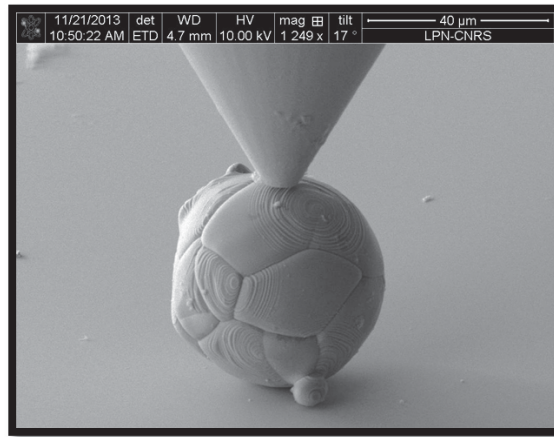


FIGURE 4.33 – Microsphère de TiO_21400 placée entre le nano-indenteur et le verre sodocalcique.

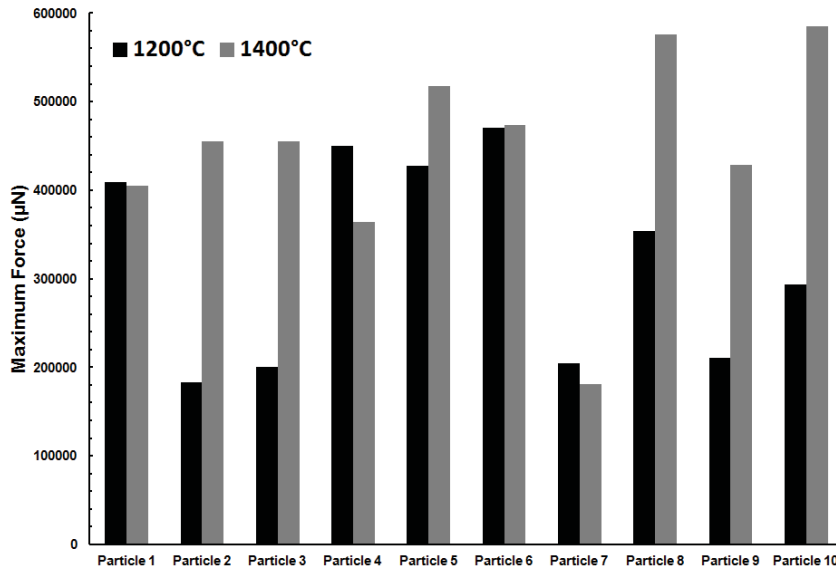


FIGURE 4.34 – Force maximale atteinte avant rupture pour les microsphères de TiO_21200 et TiO_21400 .

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la conception de nouveaux matériaux susceptibles de présenter des applications dans le domaine des condensateurs accordables en tension. Notre objectif principal visait à développer une approche originale basée sur l'élaboration, la caractérisation et la modélisation de matériaux composites constitués d'une matrice ferroélectrique dans laquelle des inclusions diélectriques de faibles permittivités sont dispersées. Le cahier des charges, au regard des propriétés, ciblait de faibles pertes diélectriques ($\tan \delta < 1\%$) et une accordabilité (c.à.d. la variation de la permittivité en fonction du champ électrique) élevée à température ambiante ($> 10\%$ sous 2 kV/mm).

Le premier chapitre, axé sur les propriétés générales des matériaux ferroélectriques, a permis de dresser le profil des matériaux à synthétiser compte tenu des applications visées. Les céramiques étudiées sont constituées d'une matrice ferroélectrique de titanate de baryum strontium, et d'inclusions de MgO. La technique de frittage utilisée est le Spark Plasma Sintering, une méthode de frittage non conventionnelle dont les cinétiques rapides permettent une excellente gestion des interfaces matrice/inclusions, et une limitation des phénomènes d'interdiffusion entre les phases. Ce contrôle est primordial car l'interdiffusion conduit à une modification de la température de Curie et donc de la permittivité et de l'accordabilité. Nous nous sommes concentrés sur deux paramètres d'ajustement pour être en conformité avec le cahier des charges fixé. Le premier concerne la composition chimique de la matrice de BST, qui est adaptée pour ajuster la température de Curie. Les compositions $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ et $\text{Ba}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{TiO}_3$ ont été considérées dans ce travail. Le second concerne la fraction volumique de MgO. En l'augmentant, les pertes diélectriques vont diminuer mais les valeurs de permittivité et d'accordabilité vont également décroître. Conserver une accordabilité élevée et des pertes faibles est primordial pour les applications visées et nécessite donc, soit un compromis, soit une stratégie alternative. Ainsi, un troisième paramètre a été identifié : la morphologie de l'inclusion diélectrique. Les travaux théoriques menés jusqu'à présent avaient démontré que le contrôle de la géométrie des inclusions était nécessaire pour une optimisation des propriétés finales. La forme ellipsoïdale permettrait d'obtenir une réduction de la permittivité et des pertes diélectriques, et un maintien de l'accordabilité à l'ambiante. Ces études nous ont conduits à produire expérimentalement des matériaux composites ferroélectriques architecturés, constitués d'inclusions diélectriques de géométries contrôlées.

L'architecture et la microstructure des matériaux peuvent être visualisées et contrôlées par diverses techniques d'imagerie. La plus usitée dans le domaine des matériaux est la microscopie électronique à balayage. Cette technique 2D-2D^{1/2} trouve cependant ses limites pour la caractérisation d'objets tridimensionnels. L'emploi de la microtomographie à rayons X a été choisi, en complément du MEB, pour étayer les relations entre la microstructure 3D des matériaux (inclusions et matrice) et les propriétés physiques résultantes. Cette technique de caractérisation de la structure interne des matériaux possède un niveau de maturité élevé dans différents champs d'applications, et a été placée au cœur de ce travail de thèse. Le chapitre 2 lui a été entièrement consacré, en détaillant les principes de fonctionnement des appareils de laboratoires et des lignes de tomographie des dispositifs synchrotrons. Il a permis de se familiariser avec une partie des aspects théoriques et pratiques traités dans cette thèse, tout en détaillant les limites de la méthode. Le choix des dispositifs, le champ de vue, la taille du pixel et les techniques de préparation des échantillons ont été des éléments à maîtriser pour s'assurer de la qualité des images produites. Pour les composites BST-MgO, les tailles de pixels des images 3D reconstruites varient entre 0,52 et 0,28 μm . Cette fenêtre a permis de conserver la représentativité des matériaux, tout en obtenant des détails précis de la microstructure.

Le troisième chapitre a présenté dans le détail la stratégie adoptée pour élaborer, caractériser et modéliser les matériaux composites BST-MgO. La partie consacrée à l'élaboration a décrit les précurseurs utilisés pour réaliser les composites : des poudres de BST (Ba/Sr : 60/40 et 65/35) synthétisées par voie solide (taille des grains de l'ordre de 200 nm) et une poudre nanométrique BST 60/40 commerciale (taille des grains 50 nm). Les particules de MgO issues des poudres commerciales se présentaient sous la forme de granules sphéroïdales. Caractérisées par MEB et microtomographie X, leur structure interne s'est révélée très hétérogène et poreuse. La microstructure initiale des composites BST/MgO est constituée des granules de MgO dispersées selon différentes fraction massiques (4 et 20 %) dans la matrice de BST. Nous nous sommes attachés à caractériser les mélanges initiaux car même si cette étape s'avère délicate, elle reste très importante car l'agencement final de la microstructure après frittage est fixé à ce stade. En ne montrant que la topographie, l'imagerie MEB n'est pas suffisante. La consolidation de l'état initial par imprégnation lente a permis d'explorer la distribution spatiale des granules, et a révélé l'existence de régions agglomérées de la poudre constituant la matrice qui créent des zones d'exclusions des granules de MgO. De fait, l'augmentation de la fraction massique en dehors de ces zones d'exclusion contribue à atteindre plus rapidement le seuil de percolation.

La microstructure finale a été obtenue après frittage par SPS à une température de 1200 °C et une pression appliquée de 50 ou 100 MPa. Les céramiques obtenues sont denses (> 97 %) et les différentes méthodes d'imagerie utilisées ont montré que les inclusions s'aplatissaient fortement dans la direction de la pression appliquée. La morphologie visualisée par MEB sur fracture révèle des inclusions de forme elliptique, tandis que la microtomographie X a permis de les visualiser comme des disques de faible épaisseur. La

déformation peut être accentuée en augmentant la pression. Quelles que soient les conditions de frittage, les interfaces entre les phases ferroélectriques et diélectriques sont chimiquement nettes, et les inclusions s'agencent de façon anisotrope. A 4 % massique de MgO, les images ont montré une excellente dispersion des inclusions dans la plupart des cas. A 20 % massique de MgO, des amas percolants sont créés. La microstructure de la matrice de BST est bien contrôlée.

Les propriétés diélectriques mesurées ont été conformes aux résultats prédits par les modèles théoriques cités en référence : la permittivité et les pertes sont réduites par rapport au BST dépourvu de MgO, tandis que l'accordabilité est maintenue. La température de Curie n'est pas modifiée, démontrant l'absence d'interdiffusion chimique entre les constituants. L'anisotropie géométrique des composites a généré une anisotropie des propriétés diélectriques selon la direction du champ électrique appliqué. Il a ainsi été montré qu'en appliquant un champ électrique perpendiculairement au grand axe des inclusions, la permittivité en température et en champ électrique est plus faible que lorsque le champ électrique est appliqué parallèlement au grand axe des inclusions. En revanche, l'accordabilité est maintenue à des valeurs relativement élevées à température ambiante (32 % dans la direction parallèle et 25 % dans la direction perpendiculaire sous 20 kV/cm pour le composite $B_6S_4T + 4$ % massique de MgO). Pour la première fois dans ce type de composites ferroélectrique/diélectriques, l'anisotropie des propriétés ferroélectriques par rapport à la direction d'application du champ électrique au regard des inclusions a également été mise en évidence par le biais de caractérisations piezoélectrique et pyroélectrique. Ces propriétés ferroélectriques sont prometteuses du point de vue des applications. Ces résultats inédits ont prouvé l'intérêt d'aller de plus en plus vers le contrôle de la géométrie des inclusions pour pouvoir ajuster les propriétés finales. Ainsi, nous avons développé une approche originale basée sur la consolidation préalable des granules de MgO de façon à modifier la géométrie finale des inclusions dans les composites. Des céramiques constituées d'inclusions sphériques qui conservent une qualité d'interfaces et une densité optimales, ont ainsi été obtenues par SPS. Leurs caractérisations diélectriques ont permis de montrer que la microgéométrie des inclusions offre un degré de liberté supplémentaire pour l'ajustement de la permittivité diélectrique. Une étude microstructurale par microtomographie X a complété la description de ces composites originaux.

La modélisation de l'accordabilité a été un outil essentiel pour comprendre comment le champ électrique est redistribué entre les différents constituants. Le modèle, basé sur la loi de Johnson décrivant le comportement non-linéaire en champ électrique de la matrice ferroélectrique, a pour la première fois été appliqué sur la géométrie réelle des inclusions fournie par les images de microtomographie X. La validité du modèle a été testée en première approche en appliquant un champ faible constant. Le modèle a correctement pris en compte l'anisotropie géométrique des inclusions de MgO en donnant des résultats très proches des valeurs expérimentales dans le cas où la matrice est homogène en taille de grains. Les simulations ont montré que les lignes de champ du champ électrique sont plus

fortement distordues quand il est appliqué dans la direction perpendiculaire aux inclusions. La seconde approche s'intéressa à l'évolution de la permittivité avec le champ électrique (accordabilité). Une méthode de détermination du coefficient non-linéaire caractéristique de la matrice a été développée. Les résultats numériques obtenus sont en très bon accord avec les mesures réalisées expérimentalement, et deux types d'anisotropies ont été identifiés : une anisotropie géométrie liée à la morphologie des inclusions, et une anisotropie du coefficient non-linéaire. L'anisotropie géométrique domine sur les perturbations locales, et leurs effets peuvent être négligés. L'anisotropie du coefficient non-linéaire peut ainsi être expliquée par la prédominance du champ moyen sur le champ local

Le dernier chapitre a été consacré à l'étude microstructurale par tomographie X d'un autre type de particule diélectrique, le dioxyde de titane, agencé sous la forme de microsphères de diamètre inférieur à 50 μm . Il a été démontré les possibilités offertes par la nanotomographie X pour caractériser la structure interne des sphères calcinées à 1200 et 1400 $^{\circ}\text{C}$, en révélant notamment que la porosité décroît à mesure que la température augmente. L'expérience de nanotomographie *in-situ*, complexe, a été développée dans le cadre de cette thèse pour tenter de comprendre l'évolution de la microstructure d'une seule microsphère en fonction de la température de calcination. Les premiers résultats sont prometteurs et ont montré la faisabilité d'une telle expérience à cette résolution. De nombreuses perspectives sont envisageables pour prolonger la caractérisation structurale de ces matériaux à l'échelle nanométrique, notamment dans le cadre de l'intégration de microsphères de TiO_2 dans une matrice de BST. La structuration de l'interphase générée entre la matrice et les inclusions après frittage par SPS peut être étudiée par nanotomographie X et FIB-SEM. Cette dernière technique permet d'obtenir des images 3D à très haute résolution. Des cartographies EBSD-3D (Electron Back-Scattered Diffraction) donnant l'orientation cristallographique 3D des grains peuvent également être obtenues.

Contrôler l'architecture finale des composites ferroélectriques/diélectriques en jouant sur les propriétés thermo-mécaniques des oxydes diélectriques est un sujet très riche et prometteur. A l'issue de ce travail de thèse, de nombreux aspects pourraient être explorés ou mieux compris, tels que l'influence du mélange initial et la compréhension des mécanismes de frittage (en fonction des granulométries des poudres, de la taille et la distribution spatiale des inclusions), les possibilités offertes par l'ajustement de la pression (valeurs, application en début ou au cours du cycle thermique), les corrélations entre la microstructure et les propriétés diélectriques. En effet le lien réciproque entre la matrice et les inclusions du point de vue de la microstructure et des propriétés doit être étudié de façon plus approfondie. Les différents composites obtenus par SPS offrent la perspective d'une étude rigoureuse des mécanismes de frittage de composites denses en distinguant le cas d'une matrice avec des inclusions soit déformables, soit rigides.

Enfin, l'aspect percolation entre les inclusions diélectriques n'a été que succinctement abordée au cours de ce travail de thèse. L'effet de la percolation de

différentes phases sur les propriétés diélectriques a été largement étudié dans la littérature et représente une perspective intéressante. Des études ont montré l'obtention de permittivité géante pour des composites $\text{BaTiO}_3\text{-Ni}$ [147] et $\text{BaTiO}_3/\text{graphène}$ [148] en se basant sur des modèles théoriques de percolation [149]. Ajuster le seuil de percolation par l'anisotropie de la géométrie serait une approche originale dans divers composites ferroélectriques. Coupler l'imagerie 3D et la modélisation numérique pour ce type de matériaux permettrait d'apporter un niveau de compréhension supplémentaire des mécanismes régissant ces effets.

En jouant sur les paramètres ajustables au cours du frittage flash (pression, pulse de courant, température, rampes thermiques et atmosphère) et en sélectionnant la nature des oxydes (TiO_2 , ZrO_2 , etc...), il sera possible d'exploiter de façon plus systématique les aspects contraintes et diffusion aux interfaces afin de générer de nouvelles fonctionnalités dans les matériaux ferroélectriques.

Bibliographie

- [1] Coelho R, Aladenize B, Le Méhauté A. Les diélectriques (propriétés diélectriques des matériaux isolants). *Traité Des Nouvelles Technologies* 1993.
- [2] Mitsui Tatsuzaki, Itaru., Nakamura, Eiji., T. An introduction to the physics of ferroelectrics. New York: Gordon and Breach Science Publishers; 1976.
- [3] Fantozzi G, Niepce JC, Bonnefont G. Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications. Dunod. Dunod; 2013.
- [4] Elissalde C, Chung U-C, Philippot G, Lasseur J, Berthelot R, Sallagoity D, et al. Innovative architectures in ferroelectric multi-materials: Chemistry, interfaces and strain. *Journal of Advanced Dielectrics* 2015;5:1530001–11. doi:10.1142/S2010135X15300017.
- [5] Philippot G, Elissalde C, Maglione M, Aymonier C. Supercritical fluid technology: A reliable process for high quality BaTiO₃ based nanomaterials. *Advanced Powder Technology* 2014;25:1415–29. doi:10.1016/j.apr.2014.02.016.
- [6] Reymond V. Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BaTiO₃: optimisation des propriétés diélectriques. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I - France, 2004.
- [7] Ertuğ B. The Overview of The Electrical Properties of Barium Titanate. *American Journal of Engineering Research* 2013;2:1–7.
- [8] Vijatović MM, Bobić JD, Stojanović BD. History and challenges of barium titanate: Part II. *Science of Sintering* 2008;40:235–44. doi:10.2298/SOS0803235V.
- [9] Landauer R. Electrostatic considerations in BaTiO₃ domain formation during polarization reversal. *Journal of Applied Physics* 1957;28:227–34. doi:10.1063/1.1722712.
- [10] Choi KJ, Biegalski M, Li YL, Sharan a, Schubert J, Uecker R, et al. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films. *Science (New York, NY)* 2004;306:1005–9. doi:10.1126/science.1103218.
- [11] Martinera HT, Burfoot JC. Grain-size effects on properties of some ferroelectrics ceramics. *J Phys C* 1974;7:3182.
- [12] Anlicker M, Brugger HR, Kanzig W. Behavior of colloidal seignettelectrics : III. Barium titanate, BaTiO₃. *Helv. Phys Acta* 1954;27:99–124.
- [13] Huber C. Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences. Université Bordeaux 1, 2003.
- [14] Merz WJ. The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals. *Phys Rev* 1949;76:1221–5. doi:10.1103/PhysRev.76.1221.

- [15] Caboche G, Chaput F, Boilot JP, Niepce JC. Titanate de baryum à grains fins pour application diélectrique. *Silic Indus* 1993;58:103–7.
- [16] Pan M-J, Randall C a. A brief introduction to ceramic capacitors. *Electrical Insulation Magazine, IEEE* 2010;26:44–50. doi:10.1109/MEI.2010.5482787.
- [17] Buessem WR, Cross LE, Goswami a. K. Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society* 1966;49:33–6. doi:10.1111/j.1151-2916.1966.tb13144.x.
- [18] Cross LE. Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications. *Materials Chemistry and Physics* 1996;43:108–15. doi:10.1016/0254-0584(95)01617-4.
- [19] Damjanovic D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics* 1999;61:1267.
- [20] Benabdallah F. Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTi}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-x}\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ /Corrélations structures et propriétés. Université Bordeaux 1 - Université de Sfax Tunisie, 2013.
- [21] Gevorgian S. *Ferroelectrics in microwave devices, circuits and systems*. 2009.
- [22] Baumert BA, Chang L-H, Matsuda AT, Tracy CJ, Cave NG, Gregory RB, et al. A study of barium strontium titanate thin films for use in bypass capacitors. *Journal of Materials Research* 1998;13:197–204. doi:10.1557/JMR.1998.0026.
- [23] Su B, Holmes JE, Meggs C, Button TW. Dielectric and microwave properties of barium strontium titanate (BST) thick films on alumina substrates. *Journal of the European Ceramic Society* 2003;23:2699–703. doi:10.1016/S0955-2219(03)00171-7.
- [24] Narayanan M, Balachandran U, Stoupin S, Ma B, Tong S, Chao S, et al. Dielectric properties and spectroscopy of large-aspect-ratio ferroelectric thin-film heterostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2012;45:335401. doi:10.1088/0022-3727/45/33/335401.
- [25] Godziszewski K, Yashchyshyn Y, Pawlikowska E, Szafran M. Investigations of Tunability of Ferroelectric Ceramic-Polymer Composites, Gdansk: 2011, p. 7–9.
- [26] Chung U-C, Elissalde C, Maglione M, Estournès C, Paté M, Ganne JP. Low-losses, highly tunable $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ composite. *Applied Physics Letters* 2008;92:042902. doi:10.1063/1.2837621.
- [27] Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 1976;32:751–67. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [28] Mitsui T, Abe R, Furuhashi Y, Gesi K, Ikeda T, Kawabe K, et al. Ferro and antiferroelectric substances. *Landolt-Börnstein New Series III/3*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1969.

- [29] Labeyrie M, Guerin F, Robinson TM, Ganne JP. Microwave characterisation of ferroelectric $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ceramics. *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium* 1994;2:710–3.
- [30] Yoon S, Dornseiffer J, Xiong Y, Grüner D, Shen Z, Iwaya S, et al. Spark plasma sintering of nanocrystalline BaTiO_3 -powders: Consolidation behavior and dielectric characteristics. *Journal of the European Ceramic Society* 2011;31:1723–31. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.035.
- [31] Jonker GH, Havinga E. The influence of foreign ions on the crystal lattice of hydroxyapatite upon heating. *Mat Res Bull* 1982;17:345–50. doi:10.1002/mawe.200600032.
- [32] Kanata T, Yoshikawa T, Kubota K. Grain-size effects on dielectric phase transition of BaTiO_3 ceramics. *Solid State Communications* 1987;62:765–7. doi:10.1016/0038-1098(87)90044-5.
- [33] Hornebecq V, Huber C, Maglione M, Antonietti M, Elissalde C. Dielectric properties of pure $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ and composites with different grain sizes ranging from the nanometer to the micrometer. *Advanced Functional Materials* 2004;14:899–904. doi:10.1002/adfm.200305052.
- [34] Sengupta LC, Ngo E, Synowczynski J, Sengupta S. Optical and electrical studies of novel ferroelectric composites for use in phased array antennas. *ISAF '96 Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* 1996;2:845–50. doi:10.1109/ISAF.1996.598158.
- [35] Chang W, Sengupta L. Ceramic ferroelectric composite material BSTO – Magnesium based for tunable microwave applications. *Journal of Applied Physics* 2002;92:3941.
- [36] Sengupta LC, Sengupta S. Breakthrough advances in low loss, tunable dielectric materials. *Material Research Innovations* 1999;2:278–82. doi:10.1007/s100190050098.
- [37] Nénez S, Morell A, Paté M, Maglione M, Niepce JC, Ganne J-P. Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate / Non Ferroelectric Oxide Ceramic Composites. *Key Engineering Materials* 2002;206:1513–8.
- [38] Agrawal S, Guo R, Agrawal D, Bhalla A. Tunable BST: MgO dielectric composite by microwave sintering. *Ferroelectrics* 2004;306:155–63. doi:10.1080/00150190490460803.
- [39] Elissalde C, Maglione M, Estournès C. Tailoring dielectric properties of multilayer composites using spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society* 2007;90:973–6. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01485.x.
- [40] Sherman VO, Tagantsev AK, Setter N, Iddles D, Price T. Ferroelectric-dielectric tunable composites. *Journal of Applied Physics* 2006;99:0–10. doi:10.1063/1.2186004.
- [41] Sherman VO, Tagantsev AK, Setter N. Tunability and loss of the ferroelectric-dielectric composites. *14th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 2004, p. 33–8. doi:10.1109/ISAF.2004.1418331.

- [42] Sherman VO, Tagantsev AK, Setter N. Model of a low-permittivity and high-tunability ferroelectric based composite. *Applied Physics Letters* 2007;90:2005–8. doi:10.1063/1.2723681.
- [43] Stauber M, Müller R. Micro-Computed Tomography: A Method for the Non-Destructive Evaluation of the Three-Dimensional Structure of Biological Specimens. In: Westendorf J, editor. *Osteoporosis SE - 19*, vol. 455, Humana Press; 2008, p. 273–92. doi:10.1007/978-1-59745-104-8_19.
- [44] Heijs AWJ, de Lange J, Schoute JFT, Bouma J. Computed tomography as a tool for non-destructive analysis of flow patterns in macroporous clay soils. *Geoderma* 1995;64:183–96. doi:10.1016/0016-7061(94)00020-B.
- [45] Lindgren O. Non-destructive wood density distribution measurements using computed tomography. *Holz Als Roh- Und Werkstoff* 1992;50:336–336. doi:10.1007/BF02628637.
- [46] Dinley J, Hawkins L, Paterson G, Ball a. D, Sinclair I, Sinnett-Jones P, et al. Micro-computed X-ray tomography: A new non-destructive method of assessing sectional, fly-through and 3D imaging of a soft-bodied marine worm. *Journal of Microscopy* 2010;238:123–33. doi:10.1111/j.1365-2818.2009.03335.x.
- [47] Jones JR, Poologasundarampillai G, Atwood RC, Bernard D, Lee PD. Non-destructive quantitative 3D analysis for the optimisation of tissue scaffolds. *Biomaterials* 2007;28:1404–13. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.11.014.
- [48] Karen Chen-Wiegart YC, Cronin JS, Yuan Q, Yakal-Kremski KJ, Barnett S a., Wang J. 3D Non-destructive morphological analysis of a solid oxide fuel cell anode using full-field X-ray nano-tomography. *Journal of Power Sources* 2012;218:348–51. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.06.097.
- [49] Machado AC, Freitas R, Calza CF, Carvalho D., Gaspar MD, Lopes RT, et al. Characterization of deramic archeological by high resolution X-ray microtomography. *International Nuclear Atlantic Conference*, 2013.
- [50] Holzer L. Review of FIB-tomography. *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications* 2011:410–35.
- [51] Hounsfield GN. Computerized transverse axial scanning (tomography): Part 1. Description of system. *The British Journal of Radiology* 1973;46:1016–22. doi:10.1259/0007-1285-46-552-1016.
- [52] Deans SR. *The Radon transform and some of its applications*. Courier Corporation; 2007.
- [53] Natterer F. *The mathematics of computerized tomography*. vol. 32. Siam; 1986.
- [54] Natterer F. *Mathematical methods in image reconstruction*. Siam; 2001.
- [55] Kak CA, Slaney M. *Principles of computerized tomographic imaging*. IEEE Press. Society for Industrial and Applied Mathematics; 2001.

- [56] Clackdoyle R, Defrise M. Overview of reconstruction algorithms for exact cone-beam tomography. vol. 2299, 1994, p. 230–41.
- [57] Buzug TM. Computed tomography: from photon statistics to modern cone-beam CT. Springer Science & Business Media; 2008.
- [58] Plougonven E. Lien entre la microstructure des matériaux poreux et leur perméabilité : mise en évidence des paramètres géométriques et topologiques influant sur les propriétés de transport par analyses d’images microtomographiques. Université de Bordeaux 1, 2009.
- [59] Attix FH, Roesch WC, Tochilin E. Radiation dosimetry. vol. 1. Academic Press New York; 1968.
- [60] Hubbell JH, Seltzer SM. Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients. National Institute of Standards and Technology 1996.
- [61] Hauss G. Microtomographie X de matériaux à comportement pseudo-fragile : Identification du réseau de fissures. Université de Bordeaux 1, 2012.
- [62] Boller E, Tafforeau P, Ludwig W, Helfen L, Weitkamp T, Salvo L, et al. Techniques d’imagerie pour la caractérisation 3D des matériaux à l'ESRF. Matériaux 2010, 2010.
- [63] Mirone A, Guillard E, Brun E, Tafforeau P, Kieffer J. PyHST2: an hybrid distributed code for high speed tomographic reconstruction with iterative reconstruction and a priori knowledge capabilities 2013.
- [64] Feldkamp LA, Davis LC, Kress JW. Practical cone-beam algorithm. JOSA A 1984;1:612–9.
- [65] Turbell H. Cone-beam reconstruction using filtered backprojection 2001.
- [66] Radon J. Über die bestimmung von funktionen durch ihre integralwerte langs gewisser mannigfaltigkeiten. Ber Saechsische Akad Wiss 1917;29.
- [67] Zeng GL. Revisit of the Ramp Filter. IEEE Transactions on Nuclear Science 2015;62:131–6.
- [68] Tafforeau P, Boistel R, Boller E, Bravin a., Brunet M, Chaimanee Y, et al. Applications of X-ray synchrotron microtomography for non-destructive 3D studies of paleontological specimens. Applied Physics A 2006;83:195–202. doi:10.1007/s00339-006-3507-2.
- [69] Lak M, Néraudeau D, Nel A, Cloetens P, Perrichot V, Tafforeau P. Phase Contrast X-Ray Synchrotron Imaging: Opening Access to Fossil Inclusions in Opaque Amber. Microscopy and Microanalysis 2008;14:251–9. doi:10.1017/S1431927608080264.
- [70] Maire É, Adrien J, Petit C. Structural characterization of solid foams. Comptes Rendus Physique 2014;15:674–82. doi:10.1016/j.crhy.2014.09.001.
- [71] Azevedo S, Rizo P, Grangeat P. Region-of-interest cone-beam computed tomography. 1995. doi:10.2172/125412.

- [72] Smith KT, Keinert F. Mathematical foundations of computed tomography. *Applied Optics* 1985;24:3950–7.
- [73] Hengyongyu Y, Qiong X, Xuangin M, Wang G. Recent Progress in Local Reconstruction. *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*; 2010. doi:10.1117/12.859772.
- [74] Xiao X, De Carlo F, Stock S. Practical error estimation in zoom-in and truncated tomography reconstructions. *Review of Scientific Instruments* 2007;78:63705–7. doi:10.1063/1.2744224.
- [75] Kyrieleis a., Titarenko V, Ibison M, Connolley T, Withers PJ. Region-of-interest tomography using filtered backprojection: Assessing the practical limits. *Journal of Microscopy* 2010;241:69–82. doi:10.1111/j.1365-2818.2010.03408.x.
- [76] Baruchel J, Buffiere J-Y, Maire E. X-ray tomography in material science. HERMES Science, Paris 2000.
- [77] Hunter AK, McDavid WD. Characterization and correction of cupping effect artefacts in cone beam CT. *Dentomaxillofacial Radiology* 2012;41:217–23. doi:10.1259/dmfr/19015946.
- [78] Hammersberg P, Måns M. Correction for beam hardening artefacts in computerised tomography. *Journal of X-Ray Science and Technology* 1998;8:75–93.
- [79] Coleman AJ, Sinclair M. A beam-hardening correction using dual-energy computed tomography. *Physics in Medicine and Biology* 1985;30:1251–6.
- [80] Sijbers J, Postnov A. Reduction of ring artefacts in high resolution micro-CT reconstructions. *Physics in Medicine and Biology* 2004;49:N247–53. doi:10.1088/0031-9155/49/14/N06.
- [81] Rashid S, Lee S, Hasan M. An improved method for the removal of ring artifacts in high resolution CT imaging. *EURASIP Journal on Advances in Signal Processing* 2012;2012:93. doi:10.1186/1687-6180-2012-93.
- [82] Münch B, Trtik P, Marone F, Stampanoni M. Stripe and ring artifact removal with combined wavelet-Fourier filtering. *EMPA Activities* 2009;17:34–5. doi:10.1364/OE.17.008567.
- [83] Sadi F, Lee SY, Hasan MK. Removal of ring artifacts in computed tomographic imaging using iterative center weighted median filter. *Computers in Biology and Medicine* 2010;40:109–18. doi:10.1016/j.compbimed.2009.11.007.
- [84] Raven C. Numerical removal of ring artifacts in microtomography. *Review of Scientific Instruments* 1998;69:2978. doi:10.1063/1.1149043.
- [85] Bernard D, Chirazi a. Numerically Enhanced Microtomographic Imaging Method Using a Novel Ring Artefact Filter. *Advances in X-Ray Tomography for Geomaterials* 2010:117–24. doi:10.1002/9780470612187.ch6.

- [86] Ketcham R a., Carlson WD. Acquisition, optimization and interpretation of x-ray computed tomographic imagery: Applications to the geosciences. *Computers and Geosciences* 2001;27:381–400. doi:10.1016/S0098-3004(00)00116-3.
- [87] Press WH, Teukolsky SA, Vetterling WT, Flannery BP. *Numerical Recipes in FORTRAN; The Art of Scientific Computing*. 2nd ed. New York, NY, USA: Cambridge University Press; 1993.
- [88] Noiriel C. Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurées carbonatées . 2005.
- [89] Zhou H, Wu J, Zhang J. *Digital Image Processing: Part II*. Bookboon; 2010.
- [90] Maître H. *Image Processing*. Wiley. 2008.
- [91] Tsai W-H. Document Image Analysis. In: O’Gorman L, Kasturi R, editors., Los Alamitos, CA, USA: IEEE Computer Society Press; 1995, p. 44–60.
- [92] Andrew M, Bijeljic B, Blunt MJ. Pore-scale contact angle measurements at reservoir conditions using X-ray microtomography. *Advances in Water Resources* 2014;68:24–31. doi:10.1016/j.advwatres.2014.02.014.
- [93] Machado A., Lima I, Lopes RT. Effect of 3d computed microtomography resolution on reservoir rocks. *Radiation Physics and Chemistry* 2014;95:405–7. doi:10.1016/j.radphyschem.2012.12.029.
- [94] Machado AC, Oliveira TJL, Cruz FB, Lopes RT, Lima I. X-ray microtomography of hydrochloric acid propagation in carbonate rocks. *Applied Radiation and Isotopes* 2015;96:129–34. doi:10.1016/j.apradiso.2014.10.027.
- [95] Machado A., Dal Bó PFF, Lima I, Borghi L, Lopes R. X-ray microtomography characterization of carbonate microbialites from a hypersaline coastal lagoon in the Rio de Janeiro State—Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 2015;784:574–80. doi:10.1016/j.nima.2014.12.107.
- [96] Øren PE, Bakke S. Process based reconstruction of sandstones and prediction of transport properties. *Transport in Porous Media* 2002;46:311–43. doi:10.1023/A:1015031122338.
- [97] Krassakopoulos G. *Petrophysical Characterization of Gas Reservoir Rock Samples using High Resolution Micro-CT Images* 2013.
- [98] Hild F, Roux S, Bernard D, Hauss G, Rebai M. on the Use of 3D Images and 3D Displacement Measurements for the Analysis of Damage Mechanisms in Concrete-Like Materials n.d.
- [99] Chen-Wiegart YK, Camino FE, Wang J. Sample Preparation of Energy Materials for X-ray Nanotomography with Micromanipulation. *ChemPhysChem* 2014;15:1587–91. doi:10.1002/cphc.201400023.

- [100] Lombardo JJ, Ristau RA, Harris WM, Chiu WKS. Focused ion beam preparation of samples for X-ray nanotomography. *Journal of Synchrotron Radiation* 2012;19:789–96. doi:10.1107/S0909049512027252.
- [101] Nenez S. Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non-ferroélectrique. Université de Bourgogne, 2001.
- [102] Khor KA, Cheng KH, Yu LG, Boey F. Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminum nitride. *Materials Science and Engineering A* 2003;347:300–5.
- [103] Omori M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science and Engineering: A* 2000;287:183–8. doi:10.1016/S0921-5093(00)00773-5.
- [104] Noguchi T. Powder processing of thermoelectric materials-focusing on SiGe with new sintering technique. XVI ICT “97 Proceedings ICT”97 16th International Conference on Thermoelectrics (Cat No97TH8291) 1997:207–14. doi:10.1109/ICT.1997.667082.
- [105] Shen Z, Johnsson M, Zhao Z, Nygren M. Spark Plasma Sintering of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* 2002;27:1921–7.
- [106] Lesseur J, Bernard D, Chung U-C, Estournès C, Maglione M, Elissalde C. 3D mapping of anisotropic ferroelectric/dielectric composites. *Journal of the European Ceramic Society* 2015;35:337–45. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.032.
- [107] Tufescu FM, Curecheriu L, Ianculescu A, Ciomaga CE, Mitoseriu L. High-voltage tunability measurements of the BaZrxTi1-xO3 ferroelectric ceramics. *Journal of Opt* 2008;10:1894–7.
- [108] Curecheriu LP, Ianculescu A, Mitoseriu L. Tunability properties in the paraelectric state of the Pb(Mg1/3Nb2/3)O3 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 2010;30:599–603. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.001.
- [109] Li F, Yan J, Chen Z, Ogg JG, Tian L, Korngreen D, et al. Earth-Science Reviews Global oolite deposits across the Permian – Triassic boundary: A synthesis and implications for palaeoceanography immediately after the end-Permian biocrisis. *Earth Science Reviews* 2015. doi:10.1016/j.earscirev.2014.12.006.
- [110] André D, Charles J, Iordano I, Néauport J. The GranOO workbench , a new tool for developing discrete element simulations , and its application to tribological problems 2013.
- [111] Maheo L, Dau F, André D, Charles JL, Iordanoff I. A promising way to model cracks in composite using Discrete Element Method. *Composites Part B: Engineering* 2015;71:193–202. doi:10.1016/j.compositesb.2014.11.032.
- [112] Gupta TK. Sintering of MgO: Densification and grain growth. *Journal of Materials Science* 1971;6:25–32. doi:10.1007/BF00550287.

- [113] Bernard D, Guillon O, Combaret N, Plougonven E. Constrained sintering of glass films: Microstructure evolution assessed through synchrotron computed microtomography. *Acta Materialia* 2011;59:6228–38. doi:10.1016/j.actamat.2011.06.022.
- [114] Ketcham RA, Ryan TM. Quantification and visualization of anisotropy in trabecular bone. *Journal of Microscopy* 2004;213:158–71. doi:10.1111/j.1365-2818.2004.01277.x.
- [115] Epherre R, Lesseur J, Albino M, Veber P, Weibel A, Chevallier G, et al. Adjustable dielectric properties of BaTiO₃ containing MgO inclusions deformable under Spark Plasma Sintering. *Scripta Materialia* 2015;In press:6–10. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.08.006.
- [116] Elissalde C, Maglione M, Estournès C. Tailoring Dielectric Properties of Multilayer Composites Using Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* 2007;90:973–6. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01485.x.
- [117] Olariu CS, Padurariu L, Stanculescu R, Baldisserri C, Galassi C, Mitoseriu L. Investigation of low field dielectric properties of anisotropic porous Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics: Experiment and modeling. *Journal of Applied Physics* 2013;114. doi:10.1063/1.4837616.
- [118] Piazza D, Capianni C, Galassi C. Piezoceramic material with anisotropic graded porosity. *Journal of the European Ceramic Society* 2005;25:3075–8. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.193.
- [119] Fuchs D, Schneider CW, Schneider R, Rietschel H. High dielectric constant and tunability of epitaxial SrTiO₃ thin film capacitors. *Journal of Applied Physics* 1999;85:7362. doi:10.1063/1.369363.
- [120] Ang C, Yu Z. dc electric-field dependence of the dielectric constant in polar dielectrics: Multipolarization mechanism model. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 2004;69:1–8. doi:10.1103/PhysRevB.69.174109.
- [121] Tagantsev AK, Sherman V, Astafiev KF, Venkatesh J, Setter N. Permittivity, Tunability and Loss in Ferroelectrics for Reconfigurable High Frequency Electronics. *Electroceramic-Based MEMS*, 2005, p. 235–324.
- [122] Streiffner SK, Basceri C, Parker CB, Lash SE, Kington AI. Ferroelectricity in thin films: The dielectric response of fiber-textured (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 1999;86:4565. doi:10.1063/1.371404.
- [123] Johnson KM. Variation of Dielectric Constant with Voltage in Ferroelectrics and Its Application to Parametric Devices. *Journal of Applied Physics* 1962;33:2826. doi:10.1063/1.1702558.
- [124] Curecheriu LP, Tufescu FM, Ianculescu A, Ciomaga CE, Mitoseriu L, Stancu A. Tunability characteristics of BaTiO₃ - Based ceramics: Modeling and experimental

- study. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 2008;10:1792–5.
- [125] Curecheriu L. Tunability modelling and experiments for BaTiO₃-based solid solutions. *Processing and Application of Ceramics* 2007:23–7.
 - [126] Carru J, Mascot M, Fasquelle D. Electrical Characterizations of Lead Free Sr and Sn Doped BaTiO₃ Ferroelectric Films Deposited by Sol-Gel. *Intech*, 2010.
 - [127] Padurariu L, Curecheriu L, Galassi C, Mitoseriu L. Tailoring non-linear dielectric properties by local field engineering in anisotropic porous ferroelectric structures. *Applied Physics Letters* 2012;100:252905. doi:10.1063/1.4729878.
 - [128] Otsu N. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *Automatica* 1975;11:23–7.
 - [129] Holloway CL, Kuester EF, Gordon JA, O'Hara J, Booth J, Smith DR. An overview of the theory and applications of metasurfaces: The two-dimensional equivalents of metamaterials. *IEEE Antennas and Propagation Magazine* 2012;54:10–35. doi:10.1109/MAP.2012.6230714.
 - [130] Gangwar K, Gangwar RPS. Metamaterials: Characteristics, Process and Applications. *Advances in Electronic and Electric Engineering* 2014;4:97–106.
 - [131] Němec H, Kadlec C, Kadlec F, Kužel P, Yahiaoui R, Chung U-C, et al. Resonant magnetic response of TiO₂ microspheres at terahertz frequencies. *Applied Physics Letters* 2012;100:061117. doi:10.1063/1.3683540.
 - [132] Yahiaoui R, Němec H, Kadlec C, Kadlec F, Kužel P, Chung UC, et al. TiO₂ microsphere-based metamaterials exhibiting effective magnetic response in the terahertz regime. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 2012;109:891–4. doi:10.1007/s00339-012-7356-x.
 - [133] Beucher S, Lantuejoul C. Use of Watersheds in Contour Detection. *International Workshop on Image Processing: Real-Time Edge and Motion Detection/Estimation* 1979:12–21. doi:citeulike-article-id:4083187.
 - [134] Vincent L, Soille P. Watersheds in digital spaces: An efficient algorithm based on immersion simulations. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 1991;13:583–98. doi:10.1109/34.87344.
 - [135] Wadell H. Volume, Shape, and Roundness of Quartz Particles. *The University of Chicago Press* 1935;43:250–80.
 - [136] Lorensen WE, Cline HE. Marching cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm. *ACM SIGGRAPH Computer Graphics* 1987;21:163–9. doi:10.1145/37402.37422.
 - [137] Russ JC. *The image processing handbook - 6th Edition*. CRC Press. 2011. doi:10.1007/978-1-4613-0563-7_3.
 - [138] Snigirev A, Snigireva I, Kohn V, Kuznetsov S, Schelokov I. On the possibilities of x-

- ray phase contrast microimaging by coherent high-energy synchrotron radiation. *Review of Scientific Instruments* 1995;66:5486–92. doi:10.1063/1.1146073.
- [139] Cloetens P, Ludwig W, Baruchel J, Van Dyck D, Van Landuyt J, Guigay JP, et al. Holotomography: Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x rays. *Applied Physics Letters* 1999;75:2912–4. doi:10.1063/1.125225.
- [140] Morgeneyer TF, Proudhon H, Cloetens P, Ludwig W, Roirand Q, Laiarinandrasana L, et al. Nanovoid morphology and distribution in deformed HDPE studied by magnified synchrotron radiation holotomography. *Polymer* 2014;55:6439–43. doi:10.1016/j.polymer.2014.10.022.
- [141] Bleuet P, Cloetens P, Gergaud P, Mariolle D, Chevalier N, Tucoulou R, et al. A hard x-ray nanoprobe for scanning and projection nanotomography. *Review of Scientific Instruments* 2009;80:127–9. doi:10.1063/1.3117489.
- [142] Combaret N. Construction d'un modèle de réseau de pores à partir d'une image 3D pour l'estimation de la perméabilité. Université de Bordeaux 1, 2012.
- [143] Mohapatra S, Mishra DK, Mishra G, Roy G, Behera D, Mantry S, et al. A study on sintered TiO₂ and TiO₂ /SiC composites synthesized through chemical reaction based solution method. *Journal of Composite Materials* 2012. doi:10.1177/0021998312462430.
- [144] Albino M, Chung UC, Kassas A, Lesseur J, Bernard D, Elissalde C, et al. Electric current as a driving force for interphase growth in spark plasma sintered dielectric composites. *Journal of the American Ceramic Society* 2015;In press. doi:10.1111/jace.14052.
- [145] Nili H, Kalantar-Zadeh K, Bhaskaran M, Sriram S. In situ nanoindentation: Probing nanoscale multifunctionality. *Progress in Materials Science* 2013;58:1–29. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.08.001.
- [146] Nowak JD, Rzepiejewska-Malyska K a., Major RC, Warren OL, Michler J. In-situ nanoindentation in the SEM. *Materials Today* 2009;12:44–5. doi:10.1016/S1369-7021(10)70144-9.
- [147] Pecharromán C, Esteban-betegón F, Bartolomé JF, López-Esteban S, Moya JS. New percolative BaTiO₃-Ni composites with a high and frequency-independant dielectric constant. *Advanced Materials* 2010;13:1541–4. doi:10.1002/1521-4095(200110)13:20<1541::AID-ADMA1541>3.0.CO;2-X.
- [148] Fernández-García L, Suárez M, Menéndez JL, Pecharromán C, Menéndez R, Santamaría R. Dielectric behavior of ceramic–graphene composites around the percolation threshold. *Nanoscale Research Letters* 2015;10:216. doi:10.1186/s11671-015-0921-4.
- [149] Dang Z-M, Yuan J-K, Zha J-W, Zhou T, Li S-T, Hu G-H. Fundamentals, processes

and applications of high-permittivity polymer-matrix composites. Progress in Materials Science 2012;57:660–723. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.001.

Titre : Imagerie 3D des matériaux et modélisations numériques : application aux multi-matériaux ferroélectriques

Résumé :

Cette thèse s'intéresse à la conception de nouveaux matériaux composites ferroélectriques/diélectriques aux propriétés accordables en tension. Des granules diélectriques (MgO , TiO_2) obtenues par atomisation sont dispersées dans une matrice ferroélectrique ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$). Le mélange est ensuite densifié par Spark Plasma Sintering (SPS). Une approche originale est développée afin de déterminer les paramètres reliant la microstructure aux propriétés physiques pour chacune des étapes de la boucle d'optimisation **élaboration - caractérisation - modélisation**. La stratégie adoptée s'appuie sur i) l'utilisation des propriétés spécifiques du frittage SPS qui offre une gestion précise des interfaces entre les différents composés. Cette méthode non-conventionnelle a permis l'élaboration de composites ferroélectriques architecturés, constitués d'inclusions diélectriques de géométries contrôlées ; ii) les potentialités offertes par la microtomographie X comme moyen de description de la microstructure 3D des matériaux composites aux étapes clés de leur conception. Couplée à de puissants outils de traitements des images elle permet d'extraire les éléments pertinents guidant l'optimisation et la compréhension des propriétés finales ; iii) le développement d'un modèle numérique 3D de l'accordabilité appliqué directement à la géométrie réelle des matériaux extraite des images de microtomographie. Cette étape est essentielle pour comprendre l'origine de la redistribution du champ électrique entre les phases. Les résultats numériques obtenus sont directement confrontés aux mesures expérimentales.

Mots clés : Matériaux composites, Ferroélectrique, Imagerie 3D, Microtomographie à rayons X

Title: 3D-imaging of materials and numerical modelling: an application to ferroelectric multi-materials

Abstract:

This thesis is focused on the conception of new tunable ferroelectric/dielectric composite materials. Dielectric granules (MgO , TiO_2) obtained by spray-drying are dispersed in a ferroelectric matrix ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$). Mixing powder is then densified by Spark Plasma Sintering (SPS). An original approach is developed in order to determine parameters linking the microstructure to the physical properties for each step of the **elaboration - characterization - modelling** optimization procedure. The adopted strategy is based on i) specific SPS properties which provide an accurate control of the interfaces between each components; ii) potentialities offered by X-ray microtomography to describe the internal 3D microstructure of the composite materials during the key steps of their elaboration. Associated with powerful image processing tools, it allows to obtain relevant elements guiding the optimization and understanding of the final properties; iii) the development of a 3D numerical model of tunability applied directly to the real geometry which has been extracted from 3D microtomography images. This step is essential to understand the origin of the redistribution of the electric field between the different phases. Numerical results are directly compared to experimental measurements.

Keywords: Composite materials, Ferroelectric, 3D-imaging, X-ray microtomography

Unité de recherche

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ICMCB-CNRS, UPR 9048
87, avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac